This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

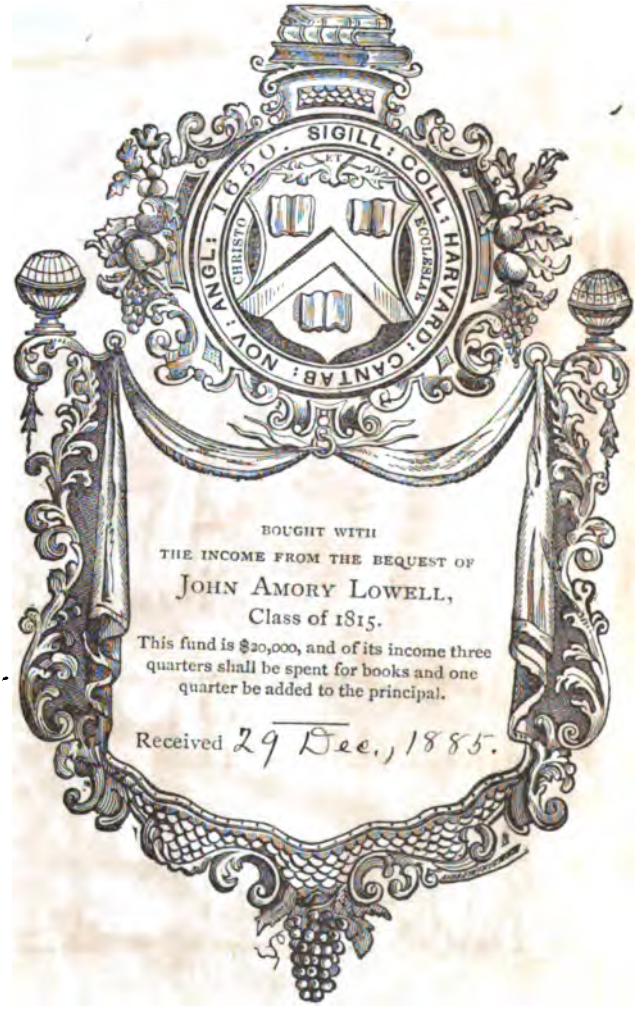
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Chem 488.39



BOUGHT WITH
THE INCOME FROM THE BEQUEST OF
JOHN AMORY LOWELL,
Class of 1815.
This fund is $20,000, and of its income three quarters shall be spent for books and one quarter be added to the principal.

Received 29 Dec., 1885.

Die Pflanzenchemie,

ein Handbuch

für

Aerzte und Apotheker.

Unter theilweiser Zugründelegung

von

Thomson's organic chemistry

und mit Benutzung der besten Quellen

bearbeitet

von

Christian Albert Weinlig,
Dr. med. et chir.

Leipzig 1839
bei Friedr. Christ. Wilh. Vogel.

Chem 488.39
~~F. 2291~~

DEC 391385

Lowell fund.

Leipzig, gedruckt bei Wilh. Vogel, Sohn.

Vorwort.

Es bedarf wohl keines Beweises, dass die neuern Fortschritte der Pflanzenchemie, welche fast ganz in Journalen zerstreut liegen, demjenigen, der sich der Chemie nicht ausschliesslich widmet, nur mit Mühe und nicht ohne Gefahr mannichfacher Verwechselungen und Missverständnisse, zugänglich sind. Und doch bedarf nicht der Chemiker allein, sondern auch der Arzt einer gewissen Kenntniss derselben. Das Bestreben, die zerstreuten Thatsachen für diesen Zweck zu sammeln und übersichtlich zu ordnen, mit besonderer Rücksicht auf die dem Arzte und Apotheker wichtigen Verhältnisse, ist daher ein sehr natürliches, und es fragt sich nur, ob nicht demselben durch die bereits vorhandenen Werke hinlänglich Genüge gethan sei. Es können aber hier nur in Betracht kommen die neuste Ausgabe von Berzelius, das Handbuch von Löwig und der von Liebig geschriebene zweite Band von Geiger's Werk, denn nur diese drei Werke entsprechen dem neuesten Standpunkte. Berzelius erschien für den vorliegenden Zweck einestheils zu voluminös — da die Pflanzenchemie allein drei Bände bildet — anderntheils, bei aller Ausführlichkeit in den theoretisch wichtigen Parthien, seiner Bestimmung nach zu kurz und mangelhaft in Bezug auf Darstellungsmethoden, und besonders in Bezug auf einige weniger untersuchte Classen von Körpern (Extractivstoffe, ätherische Oele u. s. w.), welche gerade hier eine besondere Aufmerksamkeit zu erheischen schienen. Uebrigens hat sich auch seit dem Erscheinen des ersten Bandes von Berzelius Manches verän-

dert. — Löwig's Handbuch ist zunächst nur für den Theoretiker bestimmt und daher zu Erfüllung des uns vorgesteckten Zweckes nicht brauchbar. — Liebig's Werk endlich konnte der Unterzeichnete, als er sein Buch begann, noch gar nicht kennen und auch jetzt ist es erst nur zum Theil erschienen; der Unterzeichnete kann sich aber nur Glück wünschen, dass Herr Prof. Liebig einen ganz andern Plan und eine ganz verschiedene Behandlungsweise befolgt zu haben scheint, also dem vorliegenden Buche, welches sich in keiner Weise als etwas anderes, denn eine Compilation, geltend machen will, wenigstens einige Eigenthümlichkeiten der Auswahl und Behandlung des Stoffes bleiben. Das Urtheil der Leser möge entscheiden, ob diese, weiterhin zu bezeichnenden Eigenthümlichkeiten dem Buche zum Vortheil gereichen, oder nicht.

Erscheint somit das Auftreten eines solchen Buches überhaupt als gerechtfertigt, so wäre nur übrig, Einiges über die besondere Art seines Auftretens beizufügen.

Was zuerst das Verhältniss desselben zu dem auf dem Titel bezeichneten Werke von Thomson anlangt, so wollte der Verf. allerdings lieber, dasselbe bestände überhaupt gar nicht.

Die letzte Anregung zu Herausgabe des Buches kam aber dem Verf. von einem sehr geachteten praktischen Arzte und Docenten der hiesigen Universität, welcher, überhaupt das Bedürfniss eines derartigen Handbuchs der Pflanzenchemie lebhaft anerkennend, vorschlug, das damals eben erschienene Werk von Thomson zur Grundlage zu benutzen. Nun muss der Unterzeichnete gestehen, dass er nach Durchsicht der Hauptabschnitte Thomson's Buch mit nicht allzuvielen Veränderungen und Zusätzen dem vorliegenden Zwecke ganz entsprechend bearbeiten zu können glaubte, und so wurde denn die Arbeit begonnen; die Zusätze und ganz umgearbeiteten Abschnitte durch Klammern bezeichnet und die Anmerkungen als Anmerkungen des Uebersetzers gegeben. Dabei wurde indessen schon, wie die Vergleichung lehren wird, keineswegs wörtlich übersetzt, sondern

auch das, was von THOMSON stehen blieb, in ganz anderer Form wiedergegeben. Da THOMSON sehr oft in Bezug auf ganze Abschnitte auf seine anorganische Chemie verweist, mussten bald ganze Abschnitte neu gearbeitet werden und dadurch bildete sich allmählich der anfängliche Plan so um, dass er von den indifferenten Stoffen an gänzlich verlassen wurde. Diess hatte zwar für das Werk selbst keinen Nachtheil, da die veränderte Systematik überhaupt erst in diesem Abschnitte sich geltend machen kann, aber doch für die Form den, dass — wegen bereits vorgeschrittenen Drucks — die früher beliebte Bezeichnung des Eignen durch Klammern und der Anmerkungen als „Anm. des Uebers." beibehalten werden musste. Es dient eigentlich von da an diese Bezeichnung nur dazu, kenntlich zu machen, welche Stoffe THOMSON aufnahm und welche nicht. Der Unterzeichnete bekennt offen, dass ihm das angeführte Verhältniss ein grosser Uebelstand zu sein scheint, doch glaubt er nicht, dass man ihn im Geringsten in Anordnung und Styl bemerken wird, wenn man sich die Klammern gefälligst hinweg denken will *). THOMSON konnte daher auf dem Titel nicht weggelassen, aber auch nur so erwähnt werden, wie geschehen ist. Dass dem Unterzeichneten THOMSON nicht genügen konnte, was nach dem grossen Lobe, das THOMSON's Werk in England erfahren hat, auffällig sein dürfte, wird sich aus Folgendem ergeben.

Das vorliegende Buch soll allerdings dem Praktiker zunächst dienen und daher praktische Verhältnisse hauptsächlich berücksichtigen (was THOMSON in der Regel nur in der hier gerade weniger wichtigen technischen Beziehung thut) — aber es soll nicht eine sogenannte medicinische Chemie sein, d. h. ein Ding, welches weder Kopf noch Schwanz hat. Nach des Unterzeichneten Ansicht kann einmal dem, welcher die Sache

*) Sollte dieses Handbuch, was der Verf. kaum zu hoffen wagt, in erneuter Gestalt erscheinen, so würde dieser ganze Stein des Anstosses gänzlich aus dem Wege geräumt werden.

kennen lernen will, die Kenntniss keines Stoffes und seiner wichtigsten Beziehungen zu andern erspart werden — am wenigsten in der organischen Chemie, wo das ganze Verständniss auf Kenntniss der Zersetzungsprodukte und auf ausgedehntester Anwendung der Analogie beruht. Zudem kann ja auch der Praktiker nie wissen, wann und unter welchen Umständen ihm die Kenntniss irgend eines Stoffes, der früher nicht wichtig schien, wünschenswerth sein wird. Also Vollständigkeit im thatsächlichen Theile war erste zu erfüllende Bedingung. Ich glaube, dass dieselbe so ziemlich erfüllt worden ist. Nun kann man zwar Thomson keineswegs den Vorwurf machen, ganz eine sogenannte „medicinische Chemie" geschrieben zu haben, aber man wird bald finden, wie viel er wegliess, ganz abgesehen noch von dem unstatthaften Verweisen der meisten organischen Säuren, des Alkohols, Aethers u. s. w. in die anorganische Chemie. Diese Vollständigkeit musste sich, dem Zwecke gemäss, nicht allein auf Eigenschaften und Zersetzungen, sondern ganz besonders auch auf die Darstellungsweisen erstrecken, und gerade hierin war Thomson sehr mangelhaft. Dass von den Salzen der organischen Säuren und Alkaloide nur die allgemeinen Charaktere und dann in der Anmerkung nur die praktisch wichtigen speciell angeführt wurden, wird man hoffentlich billigen — Thomson hätte, statt genauer Aufzählung aller einzelnen Salze, lieber manches Andere aufnehmen können. — Die ganz dem Unterzeichneten angehörigen Andeutungen (denn mehr sollen sie nicht sein) über die, besonders pharmaceutische, Benutzung der Stoffe wurden grösstentheils in Anmerkungen und Anhänge verwiesen; sie enthalten weit mehr, als Thomson gab, aber Manches, was dieser hat, z. B. einige Recepte zu Firnissen, zu Gebäcken u. s. w., absichtlich nicht. In denjenigen Abschnitten, wo Droguen vorkommen, also der ganzen letzten Abtheilung, wurde das pharmakognostische noch weniger, als von Thomson, und überhaupt nur bei den Pflanzensäften in so weit berücksichtigt, als es zur Characterisirung des Stoffes gehörte.

Ueberhaupt soll die ganze letzte Abtheilung nicht als Repertorium, sondern nur als Beispielsammlung und zugleich als Gelegenheit, Einiges erst während des Drucks bekannt gewordene nachzutragen, dienen. Die Droguen nach ihren ganzen Eigenschaften, Verfälschungen u. s. w. abzuhandeln, ist nicht Sache eines chemischen Handbuchs. Den undankbaren Abschnitt über chemische Pflanzenphysiologie hätte der Verf. lieber ganz weggelassen und bescheidet sich gern, wenn man mit der Art, wie er ihn auffasste, nicht zufrieden sein sollte. Thomson hat ihm mehrere Bogen gewidmet, aber dabei eine sehr grosse Unkenntniss der neuern Forschungen an den Tag gelegt. — In Allem aber, was gegeben wurde, sind die Quellen, auch noch während des Drucks, so benutzt worden, dass das Buch für den Termin Johannis 1839 als ganz vollständig und abgerundet gelten kann. Eine solche Vollständigkeit machte aber, wenn das Buch noch bequem zu handhaben sein sollte, auch eine gewisse, zuweilen fast auszugsartige Kürze und Präcision der Schreibart nöthig, von der nur an einigen Orten abgegangen werden konnte. Sie sticht allerdings gegen die englische Breite etwas ab, wird aber hoffentlich nicht unzweckmässig befunden werden.

Was die Richtigkeit der Thatsachen anlangt, so werden dem Verf. hoffentlich keine grossen Verstösse vorgeworfen werden können. Er hat sich bemüht, möglichst sorgfältig das Gegebene zu benutzen, und ist in Zweifelsfällen den ihm am sichersten scheinenden Angaben gefolgt. Wo es nöthig schien, sind die Autoritäten genannt, Citate aber hätten theils zu viel Raum weggenommen, theils schienen sie für den vorliegenden Zweck überflüssig zu sein. Solchen Nachlässigkeiten, wie sie sich an einigen Stellen, z. B. beim Smilacin, *althionic acid* u. s. w. bei Thomson finden, wird man hoffentlich nicht begegnen. — In theoretischer Beziehung wurden, bei möglichster Kürze, vorzugsweise die Grundansichten von Berzelius und namentlich auch von Liebig, als die ohne Zweifel allgemeinsten und gewiss auch consequentesten, zum Grunde gelegt, Abwei-

chungen von Wichtigkeit allemal bemerkt. Bei den Analysen wurden (in Berücksichtigung des vorliegenden Zweckes) nur die Versuchszahlen (meist mit abgekürzten Decimalen), oder deren Mittel, nur wo diese nicht vorlagen, die berechneten Zahlen gegeben; die Formeln wurden nach der Schreibart von Liebig abgefasst.

In der Anordnung des Materials endlich wurde, was die beiden ersten Classen anlangt, ganz (mit sehr kleinen Abweichungen) Thomson gefolgt, in der dritten Classe aber einige Versuche zu systematischer (gewissermassen natürlicher) Eintheilung der bisher mehr vernachlässigten Körper gemacht, welche eben nur Versuche sein sollen. In den spätern Abtheilungen wurde, abgesehen von den etwas veränderten Hauptrubriken, im Einzelnen fast durchgängig nach Berzelius gegangen, dessen Bearbeitung dieser Theile eine so ausgezeichnete ist, dass stellenweise fast nichts Anderes gethan als ein Auszug gemacht werden konnte. Doch wird man auch in diesen Theilen noch hinreichende Spuren von Arbeit finden.

Eigene Versuche finden sich in vorliegendem Buche natürlich nicht — sein Werth oder Unwerth hängt ganz davon ab, ob der Unterzeichnete mit Verstand und Geschick compilirt habe, oder nicht. Sollten billige Beurtheiler das Erstere finden, so wäre diess hinreichende Belohnung für die aufgewendete redliche Mühe.

Leipzig, im Juli 1839.

Dr. A. Weinlig.

Inhalt.

Seite

Einleitung 1

Theorie der Amide 4

Benzoyltheorie und analoge 5

Aethertheorie 5

Theorie der Brenzsäuren 6

Substitutionstheorie 6

Liebig's Ansichten über organische Radikale 7

Liebig's Theorie der organischen Säuren 8

Erste Abtheilung.

Von den Pflanzenstoffen 11

Erste Classe. Pflanzensäuren 11

Capitel I. Flüchtige Säuren 12

Capitel II. Fixe Säuren 41

Capitel III. Fette Säuren 97

Capitel IV. Nicht hinlänglich genau gekannte Säuren . . 113

Capitel V. Zusammengesetzte Säuren 123

Anhang. Unterscheidung der wichtigsten organischen Säuren 133

Zweite Classe. Pflanzenalkaloide 135

Capitel I. Unzweifelhafte Pflanzenalkaloide 138

Capitel II. Zweifelhafte Pflanzenalkaloide 205

Seite

Anhang. Nachweisung und Unterscheidung der Alkaloide im Allgemeinen 215

Dritte Classe. Indifferente Pflanzenstoffe 216

Capitel I. Extractive Stoffe 216

A. Den Säuren verwandte Extractivstoffe 217

B. Den Alkaloiden verwandte 238

C. Narkotische 250

D. Scharfe 253

E. Rein bittre 264

α. Bitter der Rinde und Blätter 264

β. Flechtenbitter 276

γ. Bittrer Extractivstoff im engern Sinne 280

F. Süsse Extractivstoffe 289

Anhang. Ueber Extracte und deren Bereitung überhaupt . 303

Capitel II. Farbstoffe 317

A. Farben der Hölzer, Wurzeln u. s. w. 321

a. Gefärbte Extractivstoffe 321

α. Rothe 321

β. Gelbe 325

γ. Unzureichend bekannte 337

b. Eigentliche Farbstoffe, nicht reducirbare 339

α. In Wasser lösliche, rothe und gelbe 339

β. In Wasser unlösliche 348

γ. Wenig bekannte 354

c. Reducirbare Farbstoffe 356

B. Flechtenfarbstoffe 358

C. Indig 365

D. Farben der Blüthen, Blätter und Früchte 382

Anhang. Von der Anwendung der Farbstoffe 392

Capitel III. Fette Oele und Wachs 397

a. Trocknende Oele 405

b. Nicht trocknende Oele 409

Seite

c. Fett- und Talgarten 412
d. Wachs 416
Anhang 418
Capitel IV. Aetherische Oele 425
I. Aetherische Oele mit einfachem Kohlenwasserstoffradikale . 431
a. Oele in denen C : H = 5 : 8 431
1. Familie des Terpentinöls 431
2. Familie des Citronenöls 437
3. Familie des Pfefferöls 440
4. Familie des Copaivabalsamöls 443
5. Kampheröl und Kampher 445
b. Oele, wo C : H nicht = 5 : 8 448
6. Oele der Umbellaten 448
7. Oele der Labiaten 450
8. Oele der *Compositae* 453
c. Oele, wo C : H = 1 : 2
9. Familie des Rosenöls und der Arome 453
Anhang:
10. Aetherische Oele verschiednen Ursprungs . . 457
11. Stearoptene — sogenannte Kampherarten . . . 458
II. Negative, mit Säuren verbindbare Oele 461
12. Nelkenöl und verwandte 462
13. Zimmtöl und verwandte 465
14. Oel der Spiräa 471
III. Aetherische Oele, welche in der Pflanze noch nicht fertig sind 476
15. Blausäurehaltige ätherische Oele 476
16. Scharfe Oele 496
17. Fuselöle 506
Capitel V. Harze 506
a. Flüssige Harze mit äther. Oel und Zimmtsäure, Balsame 511
b. Feste Harze mit ätherischem Oel und Benzoësäure . . 516
c. Feste Harze mit ätherischem Oel und Bernsteinsäure . . 522

Seite

d. Flüssige und halbflüssige Oele mit ätherischem Oele, aber ohne Säure 526

e. Feste Harze mit wenig Oel und ohne Säure . . . 538

f. Ganz ölfreie Harze 547

g. Harze mit Wachs 552

h. Weichharze 557

i. Vogelleim 558

Capitel VI. Caoutchouc 562

Capitel VII. Pflanzenschleim und Pectin 567

Capitel VIII. Stärkmehl, Gummi, Zucker 575

Capitel IX. Holzfaser und Pflanzenskelet überhaupt . . . 614

Capitel X. Indifferente stickstoffhaltige Körper 624

A. Eiweiss, Kleber und ähnliche Stoffe 624

B. Amidverbindungen 635

Zweite Abtheilung.

Von der Zerstörung der Pflanzenstoffe . . . 640

Erster Abschnitt. Zerstörung durch chemische Potenzen 641

Zweiter Abschnitt. Zerstörung durch Katalyse . . 643

Dritter Abschnitt. Gährung und Fäulniss . . . 644

Capitel I. Von der geistigen Gährung 645

Capitel II. Vom Alkohol und seinen Zersetzungsprodukten überh. 652

Capitel III. Vom Aether und seinen Verbindungen . . . 659

Capitel IV. Produkte tiefer eingreifender Wirkung wasserentziehender Körper 686

Capitel V. Oxydationsprodukte des Alkohols und Aethers . . 695

Capitel VI. Einwirkung der Salzbilder auf Alkohol und Aether . 702

Anhang. Theorie.

Capitel VII. Vom Fuselöle 706

Capitel VIII. Von der Essiggährung 711

Capitel IX. Von der Fäulniss 720

Anhang. Von der Anwendung der Gährungsprodukte.

Seite

Vierter Abschnitt. Zerstörung durch Hitze . . . 724

Capitel I. Von den Brenzölen und ihren Bestandtheilen . . 726

1. Im Allgemeinen 726
2. Produkte von trockner Destillation des Holzes . . . 728
3. — — — — der Steinkohlen . . 733
4. — — — — der Oele . . . 742
5. — — — — der Harze . . . 746
6. — — — — des Caoutchoucs . . 749

Capitel II. Von den wässerigen Produkten der trocknen Destillation 751

1. Vom Holzessig im Allgemeinen 751
2. Vom Holzspiritus 752
3. Vom Holzgeist 756
4. Vom Essiggeist 761
5. Vom Alkarsin 764

Capitel III. Von den bei der trocknen Destillation entwickelten Gasen 766

Capitel IV. Von der Kohle 767

Capitel V. Von der Verbrennung 768

Dritte Abtheilung.

Chemische Pflanzenphysiologie 770

Vierte Abtheilung.

Von den einzelnen Theilen der Pflanzen . . . 774

Capitel I. Pflanzensäfte 774

1. Abgezapfte 775
2. Ausgepresste 775
3. Ausgeflossene 776
   a. Gummiharze 776
   b. Milchsäfte 781
   c. Opium 784
4. Ausgekochte 784

Seite

Capitel II. Wurzeln 785
1. Ganze Wurzeln 785
2. Wurzelrinden 792
3. Knollen 793
4. Zwiebeln 794
Capitel III. Hölzer und Rinden 795
1. Hölzer 795
2. Rinden 795
Capitel IV. Kräuter 798
Capitel V. Blätter 800
Capitel VI. Blüthen 802
Capitel VII. Pollen 803
Capitel VIII. Früchte und Samen 804
Capitel IX. Kryptogamen 813

Einleitung.

Die Pflanzenchemie*) beschäftigt sich mit den chemischen Eigenschaften aller Stoffe, welche die verschiedenen vegetabilischen Organismen zusammensetzen [oder durch verschiedenartige Zersetzungen und Umwandlungen aus ihnen gebildet werden können]. [Sie schliesst natürlich alle jene Stoffe aus, welche ihrer Natur nach rein anorganisch, als mehr oder weniger zufällige Ablagerungen in pflanzlichen Organismen angetroffen werden. Wir erinnern dabei nur an die in manchen Pflanzen vorkommenden Krystallisationen von kohlensaurem Kalk u. s. w.]. Schon die Zahl der wirklich in der Natur gebildet vorkommenden Pflanzenstoffe ist sehr gross, aber verhältnissmässig nur wenige ist man im Stande völlig rein darzustellen, wodurch die Behandlung dieses Theils der Chemie sehr schwierig wird. Um von einem Pflan-

*) Im Verfolg dieser Einleitung wird man sehen, dass die Fortschritte der Chemie uns auf einen Punkt geführt haben, wo die früher angenommenen chemischen Unterscheidungen der organischen und anorganischen Körper nicht mehr Stich halten. Diess kann wenig verwundern, wenn man einerseits bedenkt, dass wir nicht die organisirten Körper zerlegen, oder mit andern Worten die Gesetze der Organisation chemisch nachweisen können, sondern nur die materiellen, dem Kreise des Lebens entzogenen Substrate und die weiterhin aus diesen entstehenden Produkte; andrerseits — dass von allen diesen Stoffen nur die in den lebenden Körpern gebildet vorkommenden Stoffe (welche noch dazu, wie wir sie kennen, meistens nur Aggregate mehrer sind) unter dem dauernden Einflusse der Lebenskraft entstehen — welcher man doch auch mit Recht nur eine modificirende, nicht eine völlig aufhebende Einwirkung auf die bestehenden Verbindungsgesetze einräumen kann. Worin diese Modification wahrscheinlich besteht, werden wir unten sehen. Aus dem Gesagten ist aber klar, dass eine durchgreifende Eintheilung gegenwärtig nur dann zu erlangen ist, wenn man das Kriterium des Ursprungs festhält. Anm. d. Uebers.

zenstoffe behaupten zu können, dass man ihn in reiner Gestalt vor sich habe, muss derselbe entweder für sich krystallisiren, oder bei einer unveränderlichen Temperatur ohne Zersetzung flüchtig sein (doch lassen sich Gemische mehrer flüchtigen Stoffe oft durch blosse Destillation nicht gehörig trennen) oder endlich mit einer bekannten Säure oder Basis der anorganischen Natur eine bestimmte chemische Verbindung eingehen Letzteres ist unerlässlich, wenn man den chemischen Werth eines Pflanzenstoffes genau bestimmen will.

Die hier zu betrachtenden Stoffe bestehen, so zahlreich sie sind, doch mit wenigen Ausnahmen nur aus 2 bis 4 Elementen; wobei natürlich von den künstlich erzeugten Verbindungen abgesehen werden muss. Nur wenige aus zwei Elementen (z. B. Kohlenwasserstoffe, Terpentinöl, Oxalsäure), bei weitem die meisten aus dreien und zwar Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (selten Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, oder Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff), endlich einige aus vier Grundstoffen, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. — Man hat geglaubt annehmen zu müssen, dass in organischen Körpern die Elemente durch andre Verwandschaften zusammengehalten werden, als in anorganischen — man hat ausser der Affinität noch eine unbekannte Kraft hier für thätig gehalten. Indessen ist kein Beweis dafür aufzufinden. Der grosse Unterschied beruht allein darauf, dass die organischen Stoffe zusammengesetzter sind, eine grössere Anzahl von Atomen enthalten. Darum sind sie unbeständiger, leichter zersetzbar. Die Ursache davon ist sehr klar, sie liegt in dem Entstehen dieser Stoffe unter dem Einflusse organischen Lebens. Weil wir aus den Elementen anorganischer Körper noch nicht solche zusammengesetzte Verbindungen erzeugen konnten, dürfen wir die Möglichkeit ihrer Existenz oder künftigen Darstellung noch nicht leugnen. Es ist sogar sehr wahrscheinlich, dass wir aus den sogenannten anorganischen Elementen noch eben so verwickelte Verbindungen herstellen werden, als uns jetzt die Alkaloide, Pflanzensäuren, Harze u. s. w. zu sein scheinen — so wie es nichts Unglaubliches hat, dass auch die künstliche Bildung organischer Stoffe gelingen werde.

Die vorherrschende Meinung ist jetzt, dass es nur binäre Verbindungen gebe, von der Art, wie sie aus der anorganischen Chemie bekannt sind. Allerdings bestehen die stabilsten und kräftigsten anorganischen Basen aus einem Atom Metall und einem Atom Sauerstoff. Aber die Schwefelsäure ist offenbar eine quaternäre Verbindung und die Salpetersäure gar eine siebenfache — denn es ist gar kein Grund vorhanden, warum man nicht mit Dalton annehmen soll, dass die Sauerstoffatome das Atom des Radikals umringen und so ein zusammengesetztes Atom erzeugen.

In der That erlaubt der gegenwärtige Zustand der Wissenschaft noch nicht, das Arrangement der Atome in den organischen Körpern zu bestimmen.

Warum also darüber speculiren?*) Unser Geschäft ist, Thatsachen zu sammeln, welche allmählich diesen dunkelsten aber wichtigsten Theil der Chemie aufklären mögen. Indessen ist doch durch neuere Versuche bereits einiges Licht über die Sache verbreitet worden und es wird daher nöthig sein, die wichtigsten Theorien neuerer Chemiker, welche alle zunächst nur für einzelne Klassen aufgestellt sind, in ihren Hauptzügen darzustellen**).

---

*) Dass Thomson hier zu weit geht, dürfte wohl klar sein. Allerdings sind die sogenannten rohen oder empirischen Formeln, welche nur das durch die Analyse aufgefundne Verhältniss der Bestandtheile schlechthin angeben, die bleibend wichtigen — aber eine wissenschaftliche Behandlungsart ohne Aufsuchung rationeller Formeln, d. h. Vorstellungsarten über die Weise, in welcher die Atome zu einem Körper vereinigt sind und in welcher Beziehung dieser zu anderen steht, ist undenkbar. Solche Formeln bleiben freilich Vorstellungsarten und es kann möglicherweise für einen Körper mehrere gleich rationelle geben; in den meisten Fällen wird aber immer eine die meiste Wahrscheinlichkeit für sich haben — ja zuweilen fehlt wenig an dem Beweise der wirklichen Wahrheit. Ohne uns daher in Speculationen einzulassen, werden wir doch, so wie im Folgenden die Hauptversuche zu Aufstellung von Theorien für ganze Körperklassen zusammengestellt sind, auch bei den einzelnen Körpern, die für sie aufgestellten rationellen Formeln und wahrscheinlichen Relationen nicht übergehen dürfen, ja sogar schon bei der Eintheilung auf Vereinigung theoretisch verwandter Gruppen zuweilen mehr sehen müssen, als Thomson gethan hat. Eine durchgreifende Nomenclatur für die organischen Körper — abgesehen von den den anorganischen Körpern ganz analogen Verbindungen — kann es natürlich noch nicht geben; die für einzelne Klassen gemachten Versuche werden an ihrem Orte erwähnt werden. Anm. d. Uebers.

**) Wir bemerken hier, dass wir die von den in Deutschland gebräuchlichen etwas abweichenden Atomzahlen Thomson's überall abgeändert und uns überhaupt der von Liebig angenommenen Bezeichnungsweise (mit Weglassung der Doppelatome und Bezeichnung der Anzahl der Atome durch unten angeschriebene Exponenten), als der gebräuchlichsten, bedient haben. Zwar müssen wir hier, um nicht zu weit auszuholen, die Lehre von den Mischungsgewichten aus der anorganischen Chemie als bekannt voraussetzen; der Bequemlichkeit wegen fügen wir jedoch Zeichen und Atomgewichte der für die organische Chemie und die Beurtheilung der Verbindungen organischer Körper mit anorganischen wichtigsten einfachen und zusammengesetzten Stoffe bei:

Sauerstoff	O	100,000
Wasserstoff	H	6,239
Kohlenstoff	C	76,435
Stickstoff	N	88,520
Chlor	Cl	221,325

1) Theorie der Amide. Oxalsaures Ammoniak ist $= C_2 O_3 + N_2 H_6$. Dumas beobachtete, dass man bei Destillation des krystallisirten oxalsauren Ammoniaks unter andern auch ein weisses Pulver (Oxamid) erhielt, welches $= C_2 O_2 + N_2 H_4$ ist d. h. oxalsaures Ammoniak minus 1 Atom Wasser. Erhitzt man es mit Aetzkali, so entwickelt sich Ammoniak und oxalsaures Kali entsteht. Das verlorne Wasser ist also wieder aufgenommen worden. Man hat seitdem mehrere solche Verbindungen entdeckt, welche durch Aufnahme von einem Atom Wasser zu Ammoniaksalzen werden; man giebt ihnen allen die Endung —amid z. B. Benzamid, Asparamid. Sie werden an den gehörigen Orten erwähnt werden. Da sich alle diese Körper als Verbindungen des hypothetischen Stoffs $N_2 H_4$ ansehen lassen, so hat Liebig diesen Stoff Amid genannt und ihm das Zeichen Ad gegeben. Die Verbindungen des Amids kann man Amidide und Amidüre nennen, je nachdem sie durch Aufnahme von Wasser ein neutrales oder saures Ammoniaksalz liefern oder verschiednen Oxydationsstufen entsprechen. Auch in der anorganischen Chemie kommen zwei Verbindungen des Amids mit Kalium und Natrium vor — entstehend durch Einwirkung trocknen Ammoniakgases auf schmelzendes Kalium oder Natrium. Unter den thierischen Stoffen betrachtet Dumas den Harnstoff als ein Kohlenoxyd-Amid. Kane hat neuerdings gezeigt, dass in manchen, dem *Mercurius praecipitatus albus* analogen Niederschlägen kein Ammoniak, sondern ein Amid des Metalls vorhanden sei. [Bei der nähern Betrachtung des Benzamids, Oxamids, Asparamids und Succinamids wird sich zeigen, dass diese

---

Schwefel	S	201,165
Blei	Pb	1294,500
Silber	Ag	1351,610
Kohlensäure	$C O_2$	276,44
Schwefelsäure	$S O_3$	501,16
Wasser	$H_2 O$	112,48
Chlorwasserstoffsäure	$H_2 Cl_2$	455,14
Ammoniak	$N_2 H_6$	214,47
Kalk	Ca O	356,02
Baryt	Ba O	956,88
Kupferoxyd	Cu O	495,70
Bleioxyd	Pb O	1394,50
Silberoxyd	Ag O	1451,61

Thomson bezeichnet Stickstoff durch Az; bei ihm sind die Atomzahlen für Stickstoff und Wasserstoff doppelt so gross, als oben, daher ist Wasser nach ihm H O, Ammoniak N H_3. Uebrigens hat auch Thomson für alle Elemente etwas einfachere, aber darum nicht immer richtigere Zahlen; wir werden daher die von Berzelius beibehalten.

Anm. d. Uebers.

Körper auch andern Betrachtungsweisen zugänglich sind. — Laurent hat ganz kürzlich in einem der Benzoylreihe angehörigen Stoffe eine Verbindung eines Körpers N H, welchen er Imid nennt, zu sehen geglaubt.] Die Analogie dieser Amidverbindungen mit den Chloriden, welche durch Aufnahme von Wasser zu chlorwasserstoffsauern Salzen werden, ist unverkennbar. Amid würde dann eine dem Chlor und Sauerstoff analoge Rolle spielen. [Bineau hat diess jüngst noch weiter ausgeführt und eine Menge Stickstoffverbindungen mit Sauerstoffverbindungen dadurch zu parallelisiren gesucht, dass er in ersteren den Sauerstoff theils durch Stickstoff allein, theils durch N H (Imid), theils durch $N_2 H_4$ (Amid) ersetzt glaubt.]

2) **Benzoyltheorie und analoge.** Wenn man aus einem Körper durch verschiedenartige Behandlungsweise eine Reihe von Körpern erzeugen kann, oder wenn schon in der Natur eine Reihe verwandter Körper vorkommt, in denen allen, bei Vergleichung ihrer Formeln, eine gewisse Verbindung unveränderlich bleibt, so kann man diese Verbindung als das Radikal und die übrigen der Reihe als Verbindungen des Radikals betrachten. Das erste Beispiel dieser Art wurde von Liebig und Woehler aufgestellt, welche in den aus der Benzoësäure darstellbaren Verbindungen ein Radikal $C_{14} H_{10} O_2$ als constant nachwiesen und dasselbe Benzoyl nannten. Seitdem hat Loewig eine ähnliche Reihe aus dem Oel der *Spiraea Ulmaria* dargestellt, deren Radikal das Spiroyl ist. So kann man Chinin, Cinchonin und Aricin als Oxyde des Radikals $C_{20} H_{24} N_2$ ansehen u. s. f. [Diese Ansicht ist die Mutter der neueren Theorien in der organischen Chemie und schon darauf gerichtet, zu zeigen, dass in der organischen Natur dieselben Verbindungsgesetze gelten, wie in der anorganischen, nur so, dass hier oft zusammengesetzte Körper die Stelle der einfachen einnehmen. Dass aber die blosse Vergleichung der rohen Formeln verschiedener Körper nicht zu Aufstellung einer wahrscheinlich in der Natur begründeten Reihe hinreichen kann — wenn man nicht in nutzlose Spielerei verfallen will, wird weiterhin öfters gezeigt werden müssen.]

3) **Aethertheorie.** Alkohol, Aether und die aus diesen Körpern entstehenden Produkte spielen eine so bedeutende Rolle in der organischen Chemie, dass sie den Hauptgegenstand mehrerer Theorien abgegeben haben. Zwei Theorien haben sich bis vor Kurzem noch feindlich gegenüber gestanden — die von Dumas, nach welcher der Aether als $C_4 H_8 + H_2 O$, als Hydrat des ölbildenden Gases oder einer polymerischen Modification desselben, **Aetherin** genannt, zu betrachten ist; und die von Liebig, nach welchem man ihn als das Oxyd eines hypothetischen Radikals $C_4 H_{10}$, **Aethyl** genannt, anzusehen hat. Letztere Ansicht schliesst sich ganz der Benzoyltheorie an, und hat, abgesehen von ihrer Begründung, den grossen Vortheil, die Verbindungen der Reihe auf ganz ähnliche Weise zu construiren, wie in der anorganischen Natur. Sie ist daher auch von Berzelius adoptirt und

jetzt fast allgemein angenommen. Nach derselben werden die von den Wasserstoffsäuren gebildeten Aetherarten als Verbindungen des Aethyls aus Chlor, Jod u. s. w., der Alkohol als Hydrat des Aethers (Aethyloxyds), die neutralen Aetherarten der Sauerstoffsäuren als Salze des Aethyloxyds, die sauern Aetherarten als sauere Salze (ihre Salze also als Doppelsalze), angesehen. — [Ganz ähnliche Theorien lassen sich in Bezug auf Wallrath und dessen Produkte, auf Holzgeist; auf die Verbindungen der Fettsäuren mit Glycerin zu Fetten u. s. w. anwenden.]

4) Theorie der Brenzsäuren. Durch Destillation mehrerer Pflanzensäuren entstehen neue saure Produkte, sogenannte Brenzsäuren, aus deren Formeln sich ergiebt, dass man sie sich durch Verlust von Wasser oder Kohlensäure aus den ursprünglichen Säuren entstanden denken kann. Diess findet auch in vielen Fällen Statt, wo weder das Destillat noch der destillirte Körper sauer sind. Daraus lässt sich jedoch noch nicht folgern, dass die ursprüngliche Säure aus Brenzsäure und Wasser oder Kohlensäure bestehe, da sich viel wahrscheinlicher sowohl Kohlensäure als Wasser erst in der Hitze aus ihren Elementen bilden. [Die gleiche Betrachtung ist auf alle Fälle anwendbar, wo man nur aus den Destillations- oder Erhitzungs-Produkten Schlüsse auf die Anordnung der Atome in dem ursprünglichen Körper machen will.]

5) Substitutionstheorie. Es ist eine bekannte Thatsache, dass viele organische Körper, wenn sie sich mit Chlor, Brom oder Jod verbinden, gleichzeitig Wasserstoff verlieren. Daraus hat Dumas die Regel abstrahirt, dass jeder organische Körper, wenn er unter der Einwirkung von Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod Wasserstoff verliert, für jedes verlorne Atom Wasserstoff ein Aequivalent des negativen Körpers aufnimmt. Ist jedoch ein Theil des Wasserstoffs als Wasser vorhanden, so geht dieser ohne Ersatz verloren. Beispiele dazu werden sich im Verlauf der Arbeit viele finden. [So gefasst, ist die Regel ein einfacher Ausdruck der Erfahrung, also, innerhalb der Grenzen dieser letzteren, nichts dagegen einzuwenden. Dumas hat ausdrücklich erklärt, dass er gar nicht gesagt haben will, der ersetzende Stoff trete genau an die Stelle oder spiele ganz dieselbe Rolle wie der Wasserstoff.] Laurent hat diesen Satz auf eine bedenkliche Weise ausgedehnt. Nach ihm ist das ursprüngliche Radikal eines jeden vegetabilischen Stoffes ein Kohlenwasserstoff (CH_2, C_5H_8, C_2H_2, C_3H_4, C_5H_8, $C_{10}H_{14}$); es giebt also so viele Hauptreihen, als es verschiedne Verhältnisse von C:H in den Grundradikalen giebt. Unterwirft man ein solches Radikal der Einwirkung eines entwasserstoffenden Körpers (O, Cl, Br, J) so wird ihm allmählig der Wasserstoff entzogen, aber durch sein Aequivalent Chlor u. s. w. ersetzt, so dass die Zahl einfacher Atome im Produkt immer dieselbe bleibt. Die so entstandenen Produkte nennt Laurent abgeleitete Radikale. Das gleichzeitig gebildete Wasser, Chlorwasserstoffsäure u. s. w., wird entweder ausgeschieden oder

bleibt mit dem abgeleiteten Radikale in Verbindung. Alle abgeleiteten Radikale sind neutral oder basisch; verbinden sie sich aber nur mit der geringsten Menge Sauerstoff, Chlor u. s. w. über die Grenzen der Substitution hinaus (so dass man sie gleichsam ausserhalb des Radikals denken muss), so entsteht eine saure Verbindung. Alle ausserhalb des Radikals vorhandne Atome können ohne Substitution entfernt werden. [Durch Vermehrung des Sauerstoffs, Chlors u. s. w. ausserhalb des Radikals, wird das Radikal oft gezwungen sich zu theilen. Durch Entziehung von Kohlenstoff hört das Radikal auf zu sein und geht in eine andre Reihe über, da der Kohlenstoff in jeder Reihe constant bleibt und nicht ersetzt werden kann.] [So viel Wahres in diesen Regeln liegt, wenn man nur gewisse Beispiele im Auge behält, so wenig lassen sie sich auf so allgemeine Weise fassen, oder gar anwenden, um *a priori* den Erfolg gewisser Reactionen zu berechnen. Man hat neuerdings diese Substitutionen auch über den Wasserstoff hinaus ausgedehnt; aber es ist noch sehr problematisch, ob mit Recht. Es ist aber zum Verständniss nöthig, zu wissen, dass in allen Fällen von Substitution diejenigen Mengen der Elemente, welche sich gegenseitig ersetzen, nicht immer den Atomen identisch sind. Für Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel findet diess allerdings Statt, aber das Aequivalent Sauerstoff in diesem Sinne ist nur halb so gross, als das Atom d. h. H_2 werden durch O ersetzt. Das Aequivalent des Stickstoffs soll nach Bineau's neuern Untersuchungen $1\frac{1}{2}$ mal so gross sein, als sein Atom, so dass z. B. O_3 durch N_4 ersetzt würden.]

[6) Liebig's neuere Ansichten über die organischen Radikale. Liebig ist in neuerer Zeit namentlich durch Laurent's excessives Theoretisiren bewogen worden, seine Ansichten über das, was unsre Kenntniss der Thatsachen jetzt über die Theorie organischer Verbindungen aufzustellen erlaubt, auszusprechen. Die organische Natur unterscheidet sich in chemischer Hinsicht namentlich dadurch, dass sie sich zusammengesetzter Körper eben so bedient, wie wir diess in der anorganischen Natur sehen — diese zusammengesetzten Körper, welche sich ganz nach den allgemein bekannten Gesetzen unter einander und mit einfachen Stoffen verbinden, bilden dem gemäss einen nicht wechselnden Bestandtheil ganzer Reihen von Körpern und in diesen lassen sich theils diese Radikale, theils die einfachen Körper durch andre einfache Stoffe in aequivalenter Menge ersetzen. Was in solchen Verbindungen ausser dem Radikal vorhanden ist, heisst ausserhalb des Radikals. Die Radikale schliesst man durch Vergleichung ähnlicher Verbindungen, aber es müssen auch thatsächliche Zersetzungen und dergleichen beweisen, dass das angenommene Radikal wirklich die Bedingungen eines Radikals erfüllt. Die Radikale selbst verhalten sich aber keineswegs in jeder Hinsicht als einfache Körper, sie folgen immer noch den Anziehungen dritter Körper — daher zerfallen sie im Moment des Freiwerdens und lassen sich nicht isoliren,

wovon nur das äusserst einfache Cyan*) eine Ausnahme gemacht. Daraus lässt sich aber eben so wenig ein Beweis gegen ihre wirkliche Existenz herleiten, als es Jemandem einfallen wird, das Vorhandensein von Calcium, Salpetersäure u. s. w. zu läugnen. Alle aus mehr als 2 Elementen bestehende organische Körper zerfallen in der Hitze in Kohle, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasser und Kohlenwasserstoffe von grosser Zahl, aber sehr wenig abweichender Zusammensetzung. Diese letztern, entstanden aus der gänzlichen Erschöpfung der Affinität, müssen natürlich völlig indifferent sein — in ihnen kann man daher auch keine Radikale suchen. Sie verbinden sich nur nach vorgängiger Zersetzung mit andern Körpern; diese Zersetzung besteht meistens in einer Entziehung von Wasserstoff, und dann tritt in der Regel ein Aequivalent des zersetzenden Körpers an die Stelle des Wasserstoffs. Solche Radikale sind nun z. B. Aethyl, Formyl, Acetyl, Benzoyl, Amid. Die wirklich vorhandnen Radikale aufzusuchen und genau zu bestimmen ist jetzt die Aufgabe. Wir werden im Verlauf des Werkes sehen, wie weit man bis jetzt gekommen ist. Die Mehrzahl der vegetabilischen Radikale sind Kohlenwasserstoffe — deren Namen man mit der Endung yl zu versehen pflegt. Wo sich kein passendes Stammwort findet, schlägt Berzelius vor, den Namen aus den griechischen Zahlen der Atome beider Bestandtheile zu bilden z. B. Dekadyl für einen Körper $= C_{10} H_2$ u. s. f. Als Zeichen für diese Radikale nimmt Berzelius die Anfangsbuchstaben mit einem davorstehenden Bruche, dessen Zähler die Kohlenstoffatome, der Nenner die Wasserstoffatome ausdrückt, z. B. Ein Aethyl $C_4 H_{10}$ das Zeichen $\frac{4}{10}$ Ae. Diese Ansichten tragen den Stempel der Einfachheit und somit auch der grossen Wahrscheinlichkeit unverkennbar an sich, und können keine Veranlassung zu Speculationen auf dem Papiere geben, zu welchen sich in der organischen Chemie nur zu viel Veranlassung findet.]

[7) Liebig's Theorie der organischen Säuren. Man hat bisher in der anorganischen Natur allgemein das Gesetz als gültig anerkannt, dass ein Atom jeder Säure auch ein Atom Basis binde, um ein neutrales Salz zu bilden. Dass dieses Atom fixer Basis auch durch ein Atom Wasser ersetzt werden könnte, wusste man. Nach dieser Ansicht, auf die organische Natur angewendet, musste man auch annehmen, dass jede organische Säure wirklich

*) Cyan und Ammoniak (vielleicht auch Amid), deren meiste Verbindungen man in der anorganischen Chemie abzuhandeln pflegt, lassen selbst in dieser Beziehung den Unterschied zwischen organischer und anorganischer Chemie verschwinden — man wird noch diesen Unterschied entweder ganz aufgeben oder durchaus alle Verbindungen, in denen ein zusammengesetztes Radikal auftritt, auf die Seite der organischen weisen müssen.

die Zusammensetzung habe, welche man findet, sobald man ein neutrales, von dem Krystallisationswasser befreites, Salz derselben analysirt. Nun hat sich aber diese Ansicht theils schon in der anorganischen Natur bei der Phosphorsäure und Arsensäure unzulänglich gezeigt, theils hat man gefunden, zunächst am citronsauren Natron, später auch an andern Salzen, dass viele sogenannte neutrale Salze nicht nur in höherer Temperatur noch mehr Wasser verlieren, sondern auch dass die Säure derselben, an Silberoxyd gebunden, eine Zusammensetzung zeigt, welche von der gewöhnlich angenommenen um so viel Wasseratome verschieden ist, als das Silbersalz Atome Silberoxyd über eins enthält. Und zwar wurde letzteres auch an bei gewöhnlicher Temperatur dargestellten Silbersalzen solcher Säuren gefunden. Daraus muss man nun schliessen, dass die Säure des Silbersalzes die wahre sei, dass aber mehrere Säuren die Fähigkeit haben, mehr als ein Atom Basis zu neutralisiren. Sie enthalten dann im freien Zustande ausser dem zuweilen vorhandenen Krystallisationswasser, eine gewisse Anzahl Atome basisches Wasser, welches in den Salzen bald zum Theil, bald gänzlich durch fixe Basen ersetzt wird. Ein basisches Salz kann aber erst dann angenommen werden, wenn mehr Atome Basis gebunden wurden, als Atome basisches Wasser vorhanden waren. Und auch in diesen Fällen würde nach Grahams neuester Ansicht die überschüssige fixe Basis keineswegs eine basische, sondern nur eine ähnliche Rolle spielen, wie das Krystallisationswasser. — Es würde demnach unter den organischen Säuren einbasische, zweibasische und dreibasische geben. Bei den zwei- und dreibasischen kann der Fall eintreten, das auf irgend eine Art ein Atom des basischen Wassers verloren geht und dann ist das Produkt eine Säure andrer Klasse, so z. B. bei den meisten Brenzsäuren. Es kann sich dabei ereignen, dass sich das Atom basischen Wassers nicht entfernt, sondern mit dem Radikal der Säure vereinigt und dann wird die neue Säure sogar der vorigen metamerisch* sein. Die Beispiele hierzu werden sich im Verlaufe des Werkes finden. — Liebig stellt nun die Hypothese auf, dass in den Säuren das sogenannte basische Wasser nicht als solches vorhanden sei, sondern dass man, wie schon früher Davy gemeint, alle Säuren als Wasserstoffverbindungen betrachten könne; dem Wasserstoff substituire sich bei der

*) Isomerisch nennt man bekanntlich im Allgemeinen Körper, welche bei verschiednen Eigenschaften dieselben Bestandtheile und in denselben Verhältnisen zeigen. Beruht nun ihre Verschiedenheit darin, dass man sich die Atome anders angeordnet vorstellen muss, so sind sie metamerisch; sind sie dagegen, bei der Form nach gleicher Anordung der Atome nur durch die Zahl der einfachen Atome, durch das Atomgewicht, verschieden, so nennt man sie polymerisch; so z. B. ölbildendes Gas $C H$, und das von Dumas angenommene Radikal des Aethers (Aetherin, Berzelius Elayl) $= C_4 H_3$. Anm. des Uebers.

Bildung von Salzen, Metall (für 2 Atome H ein Atom Metall) Schwefelsäure sei also z. B. $SO_4 + H_2$ und schwefelsaures Natron $SO_4 + Na$. Von dem ausserhalb des Radikals einer Säure befindlichen Wasserstoffe hängt demnach die Sättigungscapacität der Säure ab. Bei solchen mehrbasischen Säuren kommen auch keine wahren Doppelsalze vor, obgleich öfters das basische Wasser gleichzeitig durch zwei verschiedne Basen ersetzt wird — so namentlich bei der Weinsäure. In der Regel gehören dann beide Basen zu derselben Familie — während bei wahren Doppelsalzen die Basen verschiednen Familien angehören. Man kann diesen Umstand nach Graham zu Erkennung der mehrbasischen Säuren benutzen. Diese sehr einfache Ansicht passt ganz in Liebig's Theorie der organischen Körper. Ihrer Annahme in der anorganischen Chemie dürfte noch Manches entgegenstehen. Doch gehört die Discussion dieses Theiles der Theorie nicht hierher. Es wird indessen klar sein, dass hier wieder einer der Punkte aufgefunden ist, wo der Zusammenhang beider Haupttheile der Chemie nachgewiesen werden kann.]

[Aus diesen Erörterungen wird die Richtung, welche heut zu Tage die reissende Entwicklung der organischen Chemie mit Eifer verfolgt, klar werden. Der sonst so hartnäckig behauptete Unterschied zwischen binärer, ternärer und quaternärer Verbindung lässt sich nicht mehr festhalten.]

[Nach dieser Einleitung gehen wir zu dem eigentlichen Inhalte unseres Buchs, zu den Thatsachen über. Die erste Abtheilung wird sich mit den vegetabilischen Grundstoffen und ihren Verbindungen (mögen sie nun in der Natur gebildet vorkommen oder erst durch irgend einen, nicht zerstörenden, Prozess erzeugt werden) beschäftigen. Die zweite wird von den Produkten handeln, welche man bei Zerstörung der vegetabilischen Körper durch Hitze erhielt; die dritte von den verschiedenen Arten der Gährung und Zersetzung; die vierte von den Lebenserscheinungen der Pflanzen, so weit sie hierher gehören. Die fünfte endlich wird die Resultate der mit verschiednen Pflanzentheilen angestellten Untersuchungen referiren*).]

*) Wir haben uns hier eine Abweichung vom Original erlaubt. Die Produkte der zerstörenden Destillation hat Thomson unter die neutralen Pflanzenstoffe gestellt; wir glaubten ihnen besser eine besondere Abtheilung anweisen zu müssen. Auch haben wir die Gährung und die Lehre von der Vegetation, welche bei Thomson die vierte und dritte Abtheilung bilden, vorgenommen, da uns die Aufzählung der Pflanzenanalysen besser den Schluss zu machen scheint. Anm. des. Uebers.

Erste Abtheilung.

Von den Pflanzenstoffen.

Die Pflanzenstoffe zerfallen in drei Classen: Säuren, Basen und neutrale Körper*). [Es müssen jedoch in letzterer Abtheilung mehrere unzweifelhaft saure und basische Körper abgehandelt werden, um sie nicht von ihren Radikalen zu trennen. Es sind jedoch nur solche, welche für sich nicht wohl als Säuren oder Basen erkannt werden können].

Erste Classe.

Pflanzensäuren.

Man kann diese füglich eintheilen in 1) flüchtige; 2) fixe, von denen mehrere in der Hitze Brenzsäuren (*pyracids*, *acides pyrogénés*) liefern; 3) fette Säuren, aus Oelen und Fetten durch Verseifung gewonnen; 4) unvollständig gekannte Säuren; 5) zusammengesetzte Säuren, aus einem vegetabilischen Radikal und einer Säure bestehend.

---

*) Thomson nimmt noch eine Classe an, welche er *intermediate bodies* nennt und wohin er Aether, Aldehyd, Holzgeist, Farbstoffe, Oele, Kampher, Harze und Gummiharze rechnet, während die Benzoylreihe, die Amide, die Zucker u. s. w. zu den *neutral principles*, kommen. Uns wollte der Grund des Verfassers, dass diese Körper fähig wären, mit andern bestimmte Verbindungen einzugehen, in sofern nicht einleuchten, als diess auch Zucker, Stärkmehl u. s. w. thun, viele der hierher gezogenen Körper aber nicht. Dass die alte, beibehaltene, Eintheilung nicht mehr genügt, ist sehr wahr, es scheint aber gewagt, bei dem jetzigen bewegten Zustande der organischen Chemie eine neue systematische Eintheilung zu versuchen, welche das nächste Jahr kaum mehr gelten würde. Die verwandten Gruppen kann man ja überall vereinigen.
Anm. des Uebers.

Capitel I.

Flüchtige Säuren.

1) Oxalsäure, (Kleesäure, *acidum oxalicum*, *oxalic acid*, *acide oxalique* *) $\dot{O}$.

[Von Scheele entdeckt, kommt fertig gebildet vor in den Kichererbsen (*Cicer arietinum*) und zwar frei; an Kali gebunden im Sauerklee (*Oxalis acetosella*); an Kalk gebunden in vielen Lichenen. Dass sie in den Harnsteinen und auch sonst im Thierreiche, in der Regel an Kalk gebunden, vorkommt, ist bekannt. Sie entsteht aber auch künstlich, besonders in folgenden Fällen: durch Zersetzung des bei der Kaliumbereitung gewonnenen Kohlenoxydkaliums in Wasser; durch Behandlung der meisten organischen Substanzen mit Salpetersäure, vorzüglich Zucker, Stärkmehl, Holz u. s. w., bei zu grosser Menge Salpetersäure entsteht Kohlensäure; durch Einwirkung von Aetzkali auf Holzfaser, Zucker, Stärkmehl und mehrere andere organische Substanzen unter gleichzeiter Entwickelung von Wasserstoffgas und Bildung von Essigsäure oder bei stickstoffhaltigen Körpern von Cyan und Ammoniak.

Man stellt die Säure dar entweder aus Kleesalz (doppelt oxalsaurem Kali) dadurch, dass man es durch kohlensaures Kali in einfach oxalsaures Kali verwandelt, letzteres durch in Wasser aufgelösten krystallisirten Bleizucker zersetzt, aus dem gefällten oxalsaurem Bleioxyd aber die Oxalsäure durch verdünnte Schwefelsäure isolirt — oder auch dadurch, dass man Zucker mit 6 Theile verdünnter Salpetersäure von 1,12 sp. Gewicht digerirt, bis kein Stickstoffoxydgas mehr entweicht, und dann die Auflösung zur Krystallisation verdampft. Von der im letzteren Falle zugleich gebildeten Zuckersäure muss man die Oxalsäure durch öfteres Krystallisiren reinigen.

Die krystallisirte Oxalsäure bildet zusammengehäufte Prismen oder dicke Tafeln, je nachdem sie schneller oder langsamer krystallisirt. Diese Krystalle enthalten 3 Atome Wasser; an der Luft zerfallen sie zu einem weissen Pulver, welches noch 1 Atom Wasser enthält, so dass man die Oxalsäure im wasserfreien Zustande nicht kennt. Bei ihrer Verbindung mit Bleioxyd lässt die Säure aber alles Wasser fahren. Die Oxalsäure ist sehr intensiv sauer, unter allen organischen Säuren die kräftigste; sie löst sich bei gewöhnlicher

---

*) Der Verfasser verweisst hier auf sein Handbuch der anorganischen Chemie und führt nur einige neuere Beobachtungen an; daher ist das Fehlende möglichst kurz ergänzt worden. Anm. des Uebersetzers.

Temperatur in ungefähr 8 Theilen Wasser, in der Siedhitze aber in jedem Verhältnisse. Auch in Alkohol ist sie auflöslich. Die wässrige Lösung verändert sich an der Luft nicht. Die krystallisirte Säure schmilzt bei 98°, giebt dann Wasser ab, und zersetzt sich bei 154° auf ähnliche Art, wie sogleich angegeben werden wird Die verwitterte Säure lässt sich bis 165° erhitzen ohne sich zu zersetzen. Bei 170° sublimirt sie grösstentheils unzersetzt. Bei starker Erhitzung in offenen Gefässen soll sie sich nach Berzelius mit einer dünnen Lage feiner wasserfreier Krystalle bedecken, welche aber an der Luft ihr Wasser bald wieder aufnehmen. Bei 188° zerfällt die Oxalsäure nach Gay-Lussac fast vollständig in Ameisensäure und ein Gemenge von 5 Vol. Kohlenoxyd und 6 Vol. Kohlensäure. Durch Einfluss oxydirender Körper wird die Kleesäure in Kohlensäure übergeführt; dabei wird der oxydirende Körper, wenn er ein edles Metalloxyd ist, vollständig reducirt. Trocknes Chlorgas (und ähnlich Brom) wird nach Doebereiner von der Oxalsäure absorbirt; es entsteht eine weisse Masse, welche durch Wasser in Salzsäure und Kohlensäure übergeht. — Concentrirte Schwefelsäure mit krystallisirter oder verwitterter Oxalsäure auf 100—106° erwärmt, zersetzt dieselbe unter Bindung des Wassers in gleiche Vol. Kohlenoxyd und Kohlensäure. Findet dabei eine Schwärzung der Masse Statt, so war die Oxalsäure nicht rein. Erwärmt man Oxalsäure mit Kalihydrat, so bilden sich gleiche Atome von kohlensaurem und ameisensaurem Kali. Kalium verbrennt bei Erwärmung mit Oxalsäure unter Abscheidung von Kohle zu kohlensaurem Kali.

Hiernach bestände die Oxalsäure, wie sie in Verbindung mit Bleioxyd vorkommt, aus $C_2 O_3$ (66,24 O, 33,76 H), ohne Wasserstoff, Atomgewicht = 452,87; die verwitterte Säure wäre $C_2 O_3 + H_2 O$, die krystallisirte $C_2 H_3 + 3 H_2 O$. Dulong hat auf diese Säure zuerst die später von Liebig weiter entwickelte Ansicht angewendet und die verwitterte Säure als $C_2 O_4 + H_2$ angesehen, so dass das Bleioxydsalz $C_2 O_4 + Pb$ wäre. — Hier kann erwähnt werden, dass Doebereiner den Namen kohlige Säure, Gay-Lussac Unterkohlensäure vorgeschlagen haben.

Die Säure bildet mit allen Basen Salze und zwar neutrale und saure. Mit Ausnahme der alkalischen, sind alle einfach oxalsauren Salze in Wasser unauflöslich — aber in Salpetersäure löslich. Sie enthalten meistens Wasser (das Bleisalz nicht), welches sie mit Ausnahme des Kalk- und Barytsalzes bei 100° abgeben. In der Hitze verhalten sie sich verschieden; ist die Basis fähig, Kohlensäure in der Hitze zurückzuhalten, so entweicht Kohlenoxyd und ein kohlensaures Salz bleibt zurück; ist diess nicht der Fall, so entweicht auch die Kohlensäure und nur die Basis bleibt übrig; ist endlich die Basis eine leicht reducirbare, so entweicht nur Kohlensäure und Metall wird zurückgelassen. Am unlöslichsten sind das Kalk- und Blei-Salz, beide von weisser Farbe; man bedient sich daher auch auflöslicher Kalksalze, um die

Oxalsäure zu erkennen und abzuscheiden. Das oxalsaure Ammoniak liefert beim Erhitzen Oxamid, von welchem in der dritten Abtheilung die Rede sein wird. — Wegen der Schwerlöslichkeit oxalsaurer Salze vermag die Oxalsäure manche Verbindung zu zersetzen, von der man es nicht glauben sollte; so z. B. nach neueren Beobachtungen von Dobereiner und Kobell das Chlornatrium*)].

2) Krokonsäure (*acid. croconicum*) C_5O_4.

3) Rhodizonsäure (*acid. rhodizonicum*) C_3O_3?

4) Honigsteinsäure (*acid. mellitticum*) C_4O_3.

[Diese drei Oxydationsstufen des Kohlenstoffs pflegen ebenfalls in der anorganischen Chemie abgehandelt zu werden — wohin wenigstens die beiden ersten nach Abstammung und Natur unzweifelhaft gehören. Da sie eine besondere praktische Wichtigkeit nicht haben, liegt auch kein Grund vor, sie hier einzuschieben. Es genüge die Bemerkung, dass Liebig und Pelouze neuerdings auf die Honigsteinsäure zuerst die in der Einleitung auseinandergesetzte Ansicht angewendet und sie als $C_4O_4 + H_2$, ganz analog der Dulongschen Annahme über die Oxalsäure angesehen haben.]

Ameisensäure (*formic acid, acide formique, acidum formicum.* Formylsäure, Amylonsäure, Pyrogensäure. Fo.)

[Diese flüchtige Säure kommt neben Aepfelsäure gebildet in den Ameisen vor. Man stellt sie daher leicht dar, wenn man zerquetschte Ameisen mit Wasser destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Kali sättigt, zur Trockniss verdampft und den Rückstand durch Destillation mit Schwefelsäure und

*) Die medicinische Anwendung anlangend ist wenig zu bemerken. Die Oxalsäure selbst wirkt als ein ziemlich energisches Gift und zwar sehr schnell. Als beste *Antidota* empfehlen sich hier Kreide und Magnesia; Brechmittel oder verdünnende Mittel sollen nachtheilig wirken. Die Nachweisung der Oxalsäure in dem Mageninhalte muss durch Kalksalze und Silbersalze geschehen. Ein unverändertes Uebergehen der Oxalsäure in die Säftemasse leugnen Christison und Coindet, doch hat sie Woehler im Urin wieder gefunden. — In einigen älteren Pharmakopöen ist die Oxalsäure noch als *Acid. salis Acetosellae* officinell und soll dann entweder aus Zucker mit Salpetersäure oder aus dem Kleesalze bereitet werden. Es kommen auch oxalsaure Limonaden und dergleichen vor. Aus den neueren Pharmakopöen hat man sie ganz verbannt, abgesehen von ihrer Unentbehrlichkeit als Reagens auf Kalk. — Von den Salzen ist jedoch noch jetzt, z. B. in der preussischen Pharmakopöe das saure oxalsaure Kali (*Oxalium, sal acetosellae*) officinell — indessen nur

Wasser zersetzt. In dem ersten Destillate ist neben der Ameisensäure noch flüchtiges Ameisenöl enthalten. Die Ameisensäure bildet sich aber auch künstlich in vielen Fällen: bei der trocknen Destillation verwitterter Kleesäure erhält man sie neben Kohlensäure und Wasser. Zugleich mit Ammoniak wird sie gebildet bei Zersetzung von Blausäure und Cyanmetallen durch Schwefelsäure, Salzsäure und ätzende Alkalien. Sie bildet sich endlich in unzähligen Fällen durch Oxydation anderer vegetabilischer Substanzen, am einfachsten durch langsame Oxydation von Holzgeist mittels Platinmohr; durch Erwärmung von Essigsäure mit Jodsäure oder Ueberjodsäure und endlich durch Destillation sehr vieler Stoffe mit Braunstein, Schwefelsäure und Wasser. In allen diesen Fällen hängt die Ausbeute von der Constitution des angewendeten Stoffes ab. Enthält dieser Wasserstoff und Sauerstoff in dem zur Wasserbildung nöthigen Verhältnisse, wie z. B. Zucker, Stärkmehl u. s. w., so erhält man die meiste Ameisensäure, zugleich etwas Kohlensäure und Essigsäure; sehr sauerstoffreiche Substanzen, z. B. Weinsäure, (an welcher Doebereiner zuerst diese künstliche Bildung von Ameisensäure beobachtete) geben wenig Ameisensäure, aber viel Kohlensäure. Hierauf gründen sich die vortheilhaftesten Darstellungsmethoden der Ameisensäure; man destillirt nämlich Zucker oder Stärkmehl mit Wasser, Braunstein und Schwefelsäure, welche letztere man zuletzt und allmählig zusetzt. Man giebt dazu verschiedene Verhältnisse an, (auf 1 Theil Zucker oder Stärkmehl 3—4 Theile Braunstein und eben so viel Schwefelsäure; Wasser 1½ — 4 Th. je nach der Concentration des Produkts, welche man wünscht). Man nimmt die Operation in einer geräumigen Retorte oder Destillirblase vor und hütet sich vor dem Uebersteigen der Masse. — Nach Emmet kann man sogar durch Destillation von Reis, Mais oder irgend einer Getreideart mit Schwefelsäure und Wasser ohne Braunstein Ameisensäure gewinnen.

Die so dargestellte Ameisensäure ist meist trübe, gelblich, enthält oft schweflige Säure. Man reinigt sie durch Sättigung mit kohlensaurem Kalk

---

zu Darstellung der Oxalsäure als Reagens, zum Entfernen von Tintenflecken und dergleichen. Selbst zu letzterem Zwecke darf es nach neueren Verordnungen nicht verabfolgt werden, sondern Weinsäure an seiner Stelle. Das Sauerkleesalz wird aus *Oxalis acetosella*, *O. corniculata* und *Rumex acetosa* im Grossen dargestellt. Es kommt in weissen, kurzen, vierseitigen, luftbeständigen, in kaltem Wasser wenig auflöslichen Säulen vor, welche 52,604 pC. Oxalsäure enthalten und $= 2\,C_2\,O_3 + Ka\,O + 2\,aq$ sind. Man verfälscht es mit Weinsäure, Weinstein und saurem schwefelsaurem Kali, welche Zusätze nicht schwer zu entdecken sind. Als saures Salz nimmt es an den giftigen Wirkungen der Säure Theil.

Anm. des Uebers.

und Destillation des ameisensauren Kalks mit Schwefelsäure. Das Produkt ist nie von beständigem Wassergehalte, daher auch verschieden sauer. Eine bestimmte Verbindung von wasserfreier Ameisensäure mit 2 At. Wasser erhält man durch Zerlegung von 18 Theilen ameisensaurem Bleioxyd mit 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Wasser — sie ist farblos, kocht bei 106°, friert noch nicht bei — 15° und wirkt äusserst ätzend. Das erste Hydrat ist erst neuerdings von Liebig dargestellt worden, indem er ameisensaures Bleioxyd durch trocknes Schwefelwasserstoffgas zerlegte. Dieses Hydrat ist eine klare, farblose, bei — 1° in Blättern anschiessende, durchdringend riechende Flüssigkeit von einem specifischen Gewicht = 1,2353 bei 12° und bei 98,5° siedend. Es wirkt auf die Haut corrodirender als Schwefelsäure. Mit Wasser lässt es sich ohne Erwärmung mischen. — Die wasserfreie Ameisensäure kennt man im isolirten Zustande nicht.

Die Ameisensäure lässt sich unverändert destilliren. Durch Platinmohr oder durch Erwärmung mit Braunstein, Salpetersäure u. s. w. wird sie zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Auch in Berührung mit leicht reducirbaren Oxyden geschieht dieses. Diese reducirende Wirkung der Ameisensäure, welche mehrere ihrer Salze, namentlich das Natronsalz, noch ausgezeichneter besitzen, lässt sich sehr gut zu Erkennung dieser Säure benutzen. Erwärmt, man eine Flüssigkeit, welche freie Ameisensäure enthält, mit Quecksilberoxyd, so wird unter Kohlensäureentwicklung metallisches Quecksilber gefällt. Aehnlich mit löslichen Quecksilbersalzen; Sublimat wird zu Calomel reducirt; Chlorgold und Chlorplatin werden von der freien Säure nicht, aber von ameisensaurem Natron reducirt. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt zerfällt die Ameisensäure in Kohlenoxydgas und Wasser — mit feuchtem Chlorgas in Salzsäure und Kohlensäure. Nach der Analyse des ameisensaurem Bleioxyds ist die wasserfreie Ameisensäure ($\overline{Fo}$) = $C_2 H_2 O_3$ und besteht aus 32,85 C, 2,68 H, 64,47 O. Atomgewicht = 465,36. Das Hydrat = $C_2 H_2 O_3 + H_2 O$ enthält 19,5 p. C. Wasser. Man kann sie als Kohlenoxyd + Wasser ($C_2 O_2 + H_2 O$) betrachten, wodurch sich ihre oben angegebenen Bildungs- und Zersetzungsweisen leicht erklären. Indessen spricht ihre Eigenschaft als starke Säure dagegen. Ihre Beziehung zum Holzgeist und mehreren demselben verwandten Produkten hat neuerdings darauf geführt, sie als das Oxyd eines Radikals $C_2 H_2$ Formyl genannt, also $C_2 H_2 + O_3$ anzusehen. Nach Analogie der neuern Liebig'schen Ansicht würde die Ameisensäure = $C_2 H_2 O_4 + H^2$ sein. Bei Betrachtung der Formylreihe weiter unten, wird daher wieder die Rede von ihr sein.

Die Ameisensäure verbindet sich mit allen Basen und ihre Verwandtschaft übertrifft die der Essigsäure, die ameisensauren Salze sind sämmtlich auflöslich und werden direct durch Auflösung der Oxyde oder kohlensauren Salze in wässeriger Ameisensäure dargestellt. Die meisten sind auch in Wein-

geist löslich — nicht aber das ameisensaure Bleioxyd, welches man daher zur Trennung der Ameisensäure von denjenigen organischen Säuren benutzt, welche sich nicht durch Kalksalze ausfällen lassen — namentlich Essigsäure. In der Hitze werden fast alle ameisensauren Salze zu kohlensauren Salzen zersetzt. Die Salze der schweren Metalloxyde hinterlassen Oxyd oder Metall. Das ameisensaure Ammoniak schmilzt bei 120°, entwickelt bei 140° Ammoniak zerfällt bei 180° in Blausäure und Wasser. Der ameisensaure Kalk giebt bei Destillation mit Kalkhydrat ausser gasförmigen Produkten noch ein wässriges Destillat, auf dem ein braunes Oel schwimmt. Letzteres lässt sich durch Rectification mit Kalk farblos erhalten und wird von Loewig als Formicon angesehen, d. i. ein Körper, welcher zur Ameisensäure in demselben Verhältnisse steht, wie Aceton zu Essigsäure (s. d.); doch bedarf diess noch der Bestätigung. Die ameisensauren Salze färben Eisenoxydsalze gelbroth und wirken auf Quecksilberoxyd wie die freie Säure. Namentlich das ameisensaure Natron ist von Gorbel zu Reductionsversuchen empfohlen worden. Viele von den ameisensauren Salzen krystallisiren und zwar theils ohne Krystallisationswasser, wie das Barytsalz, theils mit 2—4 At. Krystallwasser *)].

6) Bernsteinsäure (*Succinic acid, acide succinique, acidum succinicum*). $\overline{Su}$

[Die Bernsteinsäure kommt fertig gebildet im Bernstein und in geringer Menge auch im Terpentin nach Unverdorben, Lecann und Serbat vor. Man kann sie zwar schon dem Bernstein durch Kochen mit Wasser, durch Be-

*) In der Medicin findet weder die reine Ameisensäure, noch eines ihrer Salze Anwendung. Entweder braucht man die Ameisen selbst, oder den damit bereiteten *Spiritus formicarum* (*aqua magnanimitatis simplex*). Von allen Ameisenarten ist die grosse Waldameise (*formica rufa*) vorzuziehen, auch in den Pharmakopöen vorgeschrieben. Ihre bekannte Eigenschaft, Jucken auf der Haut zu erregen, verdanken diese Thiere grösstentheils der Ameisensäure, wenigstens hat das dieselbe begleitende ätherische Ameisenöl wohl den Geruch der Ameisen, aber keinen scharfen Geschmack. Man benutzt sie, zerquetscht, als Zusatz zu allgemeinen und örtlichen Bädern (auch Dampfbädern). Der Ameisenspiritus wird bereitet durch Destillation von 2 Pf. zerquetschten Ameisen mit 4 Pf. Weingeist und 4 Pf. Wasser, wobei man 4 Pf. Flüssigkeit abzieht Er ist eine Auflösung von Ameisensäure und Ameisenöl in Weingeist. Verfälscht kann er nicht wohl werden. — Nach Berzelius kann man sich auch einen Ameisenessig bereiten, wenn man Ameisen mit kochendem Wasser digerirt, bis letzteres den verlangten Säuregrad hat. — Hier und da kommt auch noch ein mit Ameisen digerirtes Olivenöl, *oleum formicarum*, als äusseres Mittel vor. Anm. des Uebers.

handlung mit Aether oder kohlensaurer Kalilösung entziehen, gewöhnlich aber stellt man sie dar durch trockne Destillation der Bernsteinabfälle in gläsernen Retorten; dabei erscheint zuerst ein essigsäurehaltiges Wasser, später ein dünnes gelbliches Oel und weiterhin, wenn der Bernstein ganz ruhig fliesst, die Säure, welche sich zum Theil im Destillate auflöst, zum Theil im Retortenhalse in gefärbten Krystallen absetzt. Wenn die Masse wieder zu steigen anfängt bricht man ab, da man bei weiterer Destillation keine Bernsteinsäure mehr erhält, sondern nur Zersetzung des Rückstands in ein stark gefärbtes brenzliches Oel veranlasst. Die Ausbeute an unreiner Säure ist etwa $\frac{1}{12}$ vom Gewichte des Bernsteins, man soll aber das doppelte nach Barth erhalten, wenn man den Bernstein vor der Destillation mit etwas verdünnter Schwefelsäure röstet. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass die Bernsteinsäure im Bernstein fertig gebildet an das Harz gebunden vorkommt. — Apparate zu Darstellung der Bernsteinsäure haben Beschereb und Stickel angegeben. — Die unreine Säure löst man auf in dem flüssigen Destillate, trennt das sich ausscheidende Oel, entfärbt die Flüssigkeit mit thierischer Kohle, filtrirt, dampft ein und sublimirt den Rückstand. Man kann auch durch Chlor entfärben oder endlich die unreine Säure mit Kali oder Ammoniak sättigen, das Salz auflösen, durch Kohle entfärben, aus der filtrirten Auflösung die Säure durch ein Bleisalz fällen und das bernsteinsaure Bleioxyd durch Schwefelsäure zersetzen.

Die so gereinigte Säure krystallisirt mit 1 Atom Wasser in wasserhellen, farblosen, vierseitigen Prismen von 1,55 spec. Gewicht. Sie schmeckt schwach säuerlich, aber doch noch etwas nach dem ätherischen Oele, schmilzt bei 180°, kocht bei 235°, lässt sich sublimiren, wobei sie meistens etwas Oel zurücklässt, löst sich in 25 Th. kaltem und 2—3 Th. kochendem Wasser, so wie in Alkohol und Aether auf, wird von Schwefelsäure und Salpetersäure nicht angegriffen. Nach Loewig entsteht jedoch bei Behandlung mit Salpetersäure etwas Kleesäure. Chlorgas wirkt ebenfalls nicht zersetzend; eben so wenig Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure (nach Trommsdorff bildet sich dabei Essigsäure.) Durch Erhitzung mit Aetzkali in Ueberschuss zerfällt die Säure in Kleesäure und Kohlenwasserstoff. — Die oben beschriebene krystallisirte Säure enthält, wie gesagt, ein Atom Wasser. Von diesem Wasser wird die Hälfte abgegeben, wenn man die Säure langsam bei 130—140° sublimirt; man erhält dann weisse, zarte Nadeln, welche bei 140° sublimiren, bei 160° schmelzen, bei 242° sieden. Sublimirt man das Bernsteinsäurehydrat aber rasch oder öfter hintereinander, so wird alles Wasser abgeschieden (dasselbe geschieht auch bei Destillation der Bernsteinsäure mit Phosphorsäure) und man erhält wasserfreie, bei 145° schmelzende, bei 250° siedende Bernsteinsäure, welche sich in Wasser weniger, in Alkohol und Aether mehr löst, als das Hydrat, aber an der Luft das Wasser nur lang-

sam anzieht. Lässt man die wässrige Lösung krystallisiren, so schiesst natürlich das Hydrat an.

Die wasserfreie Säure besteht nach den von BERZELIUS und d'ARCET mit dem Bleisalze und der freien Säure angestellten Analysen aus 48,48 C, 3,96 H, 47,56 O oder $C_4 H_4 O_3$. Atomgewicht 630,71. Die sublimirte Säure enthält nach LIEBIG und WOEHLER 44,0 C, 4,6 H, 53,4 O und ist $= C_4 H_4 O_3 + \frac{1}{4} H_2 O$. Die krystallisirte Säure endlich besteht nach BERZELIUS und d'ARCET aus 40,7 C, 5,1 H, 54,2 O und ist $= C_4 H_4 O_3 + H_2 O$, Atomgewicht 743,19. Die krystallisirte Säure enthält sonach 15,14 p. C. Wasser. Man kann die Bernsteinsäure auch als eine Verbindung von Kleesäure mit dem hypothetischen Kohlenwasserstoffe $C_2 H_4$ (*Succid*?) ansehen. Nach LIEBIG's Ansicht wird sie als $C_4 H_4 O_4 + H_2$ betrachtet werden müssen.

In den Salzen der Bernsteinsäure enthält die Basis 3mal weniger Sauerstoff als die wasserfreie Säure. Sie sind fast alle auflöslich und krystallisirbar, bei trockner Destillation geben sie brenzliches Wasser, Essig, Kohlensäure und Wasserstoffgas. Das Eisenoxydsalz ist unlöslich (bräunlich) und man benutzt daher das bernsteinsaure Ammoniak zu Scheidung des Eisenoxyds von Manganoxydul — so wie umgekehrt Eisenoxydsalze als Reagens auf Bernsteinsäure dienen können. Indessen ist es nöthig, die Flüssigkeiten zu neutralisiren, weil sonst das Eisenoxyd nicht, oder unvollständig gefällt wird. In essigsaurem Kali soll das bernsteinsaure Eisenoxyd auflöslich sein. Von andern Salzen ist noch zu erwähnen der bernsteinsaure Kalk, welcher bei trockner Destillation ausser den erwähnten Produkten eine farblose Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{21} H_{32} O_2$ liefert. Diese Flüssigkeit nennt d'ARCET *Succinon*. Mit Ammoniakgas verbindet sich wasserfreie Bernsteinsäure unter Bildung von Wasser zu Succinamid, einem weiterhin zu erörternden Körper. — Das bernsteinsaure Ammoniak, wie man es durch Abdampfen der mit Ammoniak neutralisirten Säure erhält, ist etwas sauer, bildet an der Luft unveränderliche sublimirbare Krystalle. Das ähnlich verwendete bernsteinsaure Natron krystallisirt in Prismen und schmeckt bitter *)].

---

*) Der Bernstein findet in der Medicin mannichfache Anwendung; für sich zwar nur als Räuchermittel, desto häufiger aber sowohl die Bernsteinsäure (das Hydrat) und das unreine bernsteinsaure Ammoniak, als das neben der Bernsteinsäure bei der trocknen Destillation erhaltene Bernsteinöl und der aus diesem Oele durch Salpetersäure erzeugte künstliche Moschus. Die alkoholische Bernsteintinctur enthält sowohl Säure als Harz aufgelöst. Die meisten dieser Mittel werden erst bei dem Bernstein selbst unter den Harzen betrachtet werden. Hier nur die Säure und das Ammoniaksalz. Die rohe Bernsteinsäure (*acid. succinicum crudum*, *sal succini crudum*) wird in den Fabriken auf oben

7) Essigsäure (*acetic acid*, *acide acetique*, *acidum aceticum*) Ā.

[Diese bekannteste der organischen Säuren kommt in sehr vielen Pflanzensäften theils frei, theils an Kali und Kalk gebunden vor — auch im thierischen Organismus (vgl Milchsäure). Weit häufiger noch bildet sie sich

---

angegebene Weise bereitet, wobei Schwefelsäure dann nicht Anwendung finden kann, wenn der Destillationsrückstand zur Firnisbereitung dienen soll. Der Apotheker kauft diese rohe Säure und soll darauf sehen, dass sie in gelblichbraunen Nadeln krystallisirt, vom Geruche des Bernsteinöls, ohne Rückstand flüchtig und in Alkohol vollkommen löslich sei. Zum Gebrauche reinigt er die Säure nach der Ph. Bor. nur durch Auflösen, Filtriren durch Fliesspapier und öfterer Krystallisation, nach der Ph. Sax. soll das Filter mit thierischer Kohle bedeckt werden, was jedenfalls eine vollständigere Reinigung bedingt, obwohl für den Gebrauch eine absolute Entfernung alles Oe's nicht wesentlich nöthig sein mag. Die reine Säure (*sal succini depuratum*) soll farblos, in zusammengehäuften Tafeln krystallisirt, völlig flüchtig und in Alkohol löslich sein. Da die Bernsteinsäure wegen der geringen Ausbeute theuer ist, wird sie verfälscht. Als Verfälschungen sind beobachtet saures schwefelsaures Kali, Gyps, Weinstein, Weinsäure, Sauerkleesalz, Salmiak Zucker, Salpeter, Kochsalz. Man erkennt diese theils durch Behandlung mit Alkohol, wobei schwefelsaures Kali, Gyps, Weinstein, Salmiak ungelöst bleiben und leicht durch weitere Versuche ermittelt werden können, theils durch Verdampfung der Säure und Einäscherung des Rückstandes, wobei Weinstein und Sauerkleesalz eine alkalische, Gyps und Kochsalz aber neutrale Asche geben, theils endlich durch Auflösung der Säure in kaltem Wasser, wobei sich Zucker durch den Geschmack der Lösung und auflösliche Säuren und Salze durch die geeigneten Reagentien nachweisen lassen. — Zu Entdeckung der Weinsäure hat Winkler und nach ihm der *Cod. medicam. hamburg.* das saure chromsaure Kali angegeben, welches mit Wasser und einer weinsäurehaltigen Bernsteinsäure gemischt, eine dunkle Färbung erzeugt. Nach Roettscher soll man die Säuren mit Ammoniak sättigen und mit *Spiritus sulphurico-aeth.* übergiesen, wobei sich das weinsaure Ammoniak in Nadeln ausscheidet. — Das bernsteinsaure Ammoniak kommt als *liquor ammonii succinici* in unreiner Gestalt in Anwendung; sonst hiess es *liq. cornu cervi succinatus*. Man bereitet es durch Sättigung einer Lösung von 1 Theil Bernsteinsäure in 8 Theilen Wasser mit brenzlich kohlensaurem Ammoniak (*liquor amm. carb. pyroleos.*). Die filtrirte Flüssigkeit ist klar, gelblich, von einem specifischen Gewicht = 1,045 — 1,055, neutral, vollkommen flüchtig, nicht brenzlich und schmekt brenzlich-salzig. Mit der Zeit wird sie etwas bräunlich. Man macht das Präparat nach durch Weinsäure oder Essigsäure und Bernsteinöl. Erstere ist leicht daran zu erkennen, dass Eisenoxyd-

in Folge von Zersetzungsprocessen, als: bei der zerstörenden Destillation des Holzes und andrer nicht flüchtiger Pflanzenstoffe (Holzessig); bei der sogenannten Essiggährung alkoholhaltiger Flüssigkeiten (Bieressig, Weinessig, Fruchtessig) — in beiden Fällen werden zugleich andre Stoffe gebildet, daher über die Theorie der Bildung auf die Abschnitte über zerstörende Destillation und Gährung verwiesen wird. Mehrere organische Säuren gehen in Berührung mit Luft und Wasser allmählig in Essigsäure über, so wie auch bei Erhitzung ihrer Salze mit Kalihydrat in Ueberschuss (siehe Citronensäure, Weinsäure u. s. w.); endlich bildet sich auch bei Behandlung sehr wasserstoffreicher Substanzen mit Braunstein und Schwefelsäure Essigsäure neben der Ameisensäure.

Zu Darstellung der reinen Essigsäure kann man sich zwar des Holzessigs und des durch Gährung erhaltenen Essigs bedienen, indem man im erstern Falle durch Sättigung mit Kalk die empyreumatischen Stoffe grösstentheils entfernt und den holzessigsauren Kalk durch schwefelsaures Natron, das entstandene essigsaure Natron aber, welches man durch Krystallisation reinigt, durch Schwefelsäure zersetzt — in letzterem Falle blos durch wiederholte vorsichtige Destillation, wobei man sich vor Zersetzung der begleitenden organischen Stoffe hütet, die Essigsäure rein zu gewinnen sucht. Man kann aber auf letztere Weise keine concentrirte Säure gewinnen, da sich die Essigsäure nicht durch blosse Destillation vom Wasser trennt; daher muss man die erhaltene Säure mit einer Basis sättigen, das Salz zur Trockniss bringen und durch concentrirte Schwefelsäure zersetzen. Aus diesen Gründen bedient man sich überhaupt zu Darstellung der concentrirten reinen Essigsäure häufiger des essigsauren Bleioxyds (Beizuckers), essigsauren Natrons oder eines andern wasserfreien essigsauren Salzes, welches man mit Schwefelsäurehydrat oder doppelschwefelsaurem Natron (1 Atom auf jedes Atom wasserfreien essigsauren Salzes) destillirt; die schweflige Säure, welche gewöhnlich im Destillate enthalten ist, entfernt man durch vorsichtige Digestion mit Bleihyperoxyd. Um die Essigsäure im concentrirtesten Zustande (im wasserfreien kennen wir sie nicht) d. h. mit nur ein At oder 14,89 p. C. Wasser zu erhalten, muss man die

---

salze keinen Niederschlag geben, wie sie eigentlich sollten; auch ist dann das Präparat nicht ohne Rückstand flüchtig. Essigsäure erkennt man an ihrem Geruche, der sich bei Schwefelsäurezusatz entwickelt. Andre Säuren kommen nicht leicht vor. Eine leicht alkalische Reaction schadet nicht. — Zu vermeiden sind vor allen Verbindungen der beiden angeführten Mittel mit Eisenpräparaten, aber auch überhaupt mit starken Säuren und deren Salzen, mit Metallsalzen überhaupt und, was die Bernsteinsäure anlangt, mit freien und kohlensauren Alkalien, falls es nicht Absicht ist, wirklich eine Verbindung der Bernsteinsäure mit einem derselben zu erzeugen.

anzuwendenden Ingredienzen vorher möglichst entwässern. Aeltere Methoden, wie z. B. Destillation des krystallisirten essigsauren Kupferoxyds für sich u. s. w., sind jetzt verlassen, da sie meist ein stark mit brenzlichen Stoffen u s. w. verunreinigtes Produkt geben. auch die wasserhaltige Essigsäure, wie im angeführten Falle, sich erst auf Kosten eines Theils der Essigsäure, der somit verloren ging, bilden musste. Auch Kohle lässt sich zu theilweiser Entwässerung der Essigsäure benutzen, da sie die Essigsäure fester hält, als das Wasser. Auch durch Gefrierenlassen wird eine gewisse Concentration erreicht. Die auf eine dieser Arten erhaltene reine Essigsäure (Radicalessig, Eisessig, *ac. aceticum glaciale*) ist das Hydrat der unbekannten wasserfreien Säure; farblos und von dem bekannten scharf sauren Geschmack und stechendem aber angenehmem Geruch. Sie krystallisirt bei $+4-5°$ (nach andern 13°) in wasserhellen Blättern. Spec. Gew. = 1,063. Sie kocht bei 114—120°, lässt sich an der Luft entzünden und brennt mit blauer Flamme. Sie zieht Wasser an der Luft an und lässt sich überhaupt in jedem Verhältnisse mit Wasser mischen; dabei zeigt sich der merkwürdige Umstand, dass das spec Gew. so lange steigt, bis das Wasser auf 110 Theile Essigsäure 32,5 Theile beträgt (spec. Gew. 1,0791), bei weiterem Zusatze von Wasser aber wieder abnimmt, — so dass eine Säure von 110 Säure und 118 Wasser dasselbe spec. Gewicht zeigt, wie die reine Säure. Diess scheint auf die Existenz eines zweiten bestimmten Hydrates der Essigsäure mit 3 At. Wasser zu deuten. Nach Pelouze röthet das reine Essigsäurehydrat Lakmus nicht und zersetzt kohlensauren Kalk selbst im Kochen nicht, während sie andre kohlensaure Salze zersetzt, wenn gleich langsamer als verdünnte Essigsäure. Eine Auflösung von Essigsäurehydrat in Alkohol wirkt auf keines dieser kohlensauren Salze. So wird auch die alkoholische Lösung von essigsaurem Kali durch Kohlensäure unter Bildung von Essigäther gefällt, die wässrige nicht. Die Essigsäure ist ohne Veränderung flüchtig, in glühenden Röhren zerfällt sie jedoch in Kohlensäure und Aceton (Essiggeist), einen Körper, der sich auch bei Destillation der meisten essigsauren Salze bildet und später abgehandelt werden soll. Für sich verändert sich die Essigsäure an der Luft nicht, bei Gegenwart andrer organischen Substanzen schimmelt sie jedoch und zersetzt sich ganz unter Bildung von Kohlensäure. Durch starke oxydirende Einflüsse z. B. Jodsäure, Ueberjodsäure, Erhitzung mit Braunstein und Schwefelsäure, geht sie in Ameisensäure über. Durch Kochen mit Schwefelsäure wird sie zerlegt, auch durch längeres Kochen mit Salpetersäure. Mit Chlorgas im Sonnenlichte zusammengebracht vereinigt sie sich unter Erwärmung, wobei sie ausser Salzsäure, Kohlensäure, Chlorkohlenoxyd, Kleesäure, auch eine von Dumas Chloroxalsäure genannte, aber nicht genau untersuchte Substanz bildet. — Die Essigsäure reducirt Quecksilberoxydsalze nicht (wodurch sie sich von der Ameisensäure unterscheidet; so

wie auch dadurch, dass ihre Salze beim Glühen Aceton geben und dass ihr Bleisalz in Wasser und Weingeist leicht löslich ist), aber Chlorgold, ohne Entwicklung von Kohlensäure. — Sie ist für manche Stoffe ein charakteristisches Lösungsmittel z. B. Kleber, Kampher, Faserstoff und Eiweiss etc. Die Zusammensetzung der wasserfreien Essigsäure hat natürlich nur durch Analyse eines wasserfreien Salzes ermittelt werden können. Die Säure des Bleisalzes besteht aus 47,536 C, 5,822 H und 46,642 O = $C_4 H_6 O_3$. Atomgewicht 643,19. Das Hydrat enthält 14,89 p. C. Wasser und ist = $C_4 H_6 O_3 + {}_2 O$. Atomgewicht 755,67. Die Essigsäure von 1,79 sp. Gew. ist = $\bar{A} + 3 H_2 O$. — Weil die Essigsäure unter gewissen Bedingungen Kohlensäure und Aceton giebt, darf man sie deshalb noch nicht als $C_3 H_6 O + C O_2$ ansehen (s. die Einleitung). Nach den neueren Forschungen ist die Essigsäure wahrscheinlich als das Oxyd eines Radicals $C_4 H_6$ anzusehen, welches Aldehyden oder Acetyl genannt worden ist; sie würde dann richtiger Acetylsäure heissen. Weiter unten werden wir darauf zurückkommen.

Die Essigsäure giebt mit allen Basen Salze, welche sämmtlich beim Uebergiessen mit Schwefels. den Essigsäuregeruch entwickeln. Die meisten Salze sind neutral, in Wasser leicht auflöslich mit Ausnahme des essigs. Quecksilberoxyduls und Silberoxyds, welche schwer und des essigs. Molybdänoxyduls, welches gar nicht auflöslich ist. Sie krystallisiren fast sämmtlich mit verschiedenen Mengen Krystallwasser. Die neutralen Salze, in denen der Sauerstoff der Basis $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffs der Säure beträgt, werden meist direct durch Sättigung der Oxyde oder kohlensauren Salze mit Essigsäure, seltner, unter Benutzung des essigs. Bleioxyds, durch doppelte Wahlverwandtschaft bereitet. Mit Bleioxyd und mit Kupferoxyd giebt die Essigsäure auch basische Salze. Viele essigsaure Salze finden technische und medicinische Anwendung — unter ihnen erwähnen wir nur das essigsaure Ammoniak, Kali, Natron, Bleioxyd, Kupferoxyd. In der Hitze lassen einige z. B. das Eisenoxyd- und Thonerdesalz die Essigsäure unverändert fahren, andere z. B. Bleizucker, essigsaures Kupferoxyd u. s. w. geben neben Essigsäure noch Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Wasser und Aceton und lassen Kohle, Metall und Metalloxyd zurück, die Salze der fixen Alkalien und Erden endlich geben nur Aceton und ein kohlensaures Salz*). Das essigsaure Kali giebt bei Destillation mit arseniger Säure die sogenannte Cadet'sche Flüssigkeit oder das weiterhin zu erwähnende Alkarsin.]

*) In der Medicin finden ausser der Essigsäure selbst auch mehrere ihrer Salze Anwendung. Da indessen unter letzteren die Metallsalze wenigstens in Rücksicht ihrer Wirkung eigentlich unter den entsprechenden Metalloxyden abzuhandeln sind, werden wir sie hier nur möglichst kurz erwähnen. — In unsern Officinen kommt der rohe Weinessig (*Acetum*) und der rohe Holzessig (*acidum pyroligneosum crudum*) unter

8) Milchsäure (*acidum lacticum, acide lactique ou nancéique, lactic acid*) L.

[Diese der Essigsäure sehr verwandte Säure kommt frei und an Basen (namentlich Natron) gebunden, in fast allen thierischen Säften vor; Scheele entdeckte sie in der sauren Milch. Selten findet sie sich in Pflanzentheilen,

---

den rohen Materialien vor. An den geeigneten Orten wird mehr von der Natur dieser zusammengesetzten Flüssigkeiten die Rede sein. Letzterer hat eine durch die anwesenden brenzlichen Stoffe bedingte besondere Wirksamkeit; er wird in den Officinen nicht zu Darstellung reinerer Essigsäure verwendet, wohl aber in Fabriken. Der Weinessig soll im Allgemeinen klar, rein sauer, möglichst reich an Essigsäure, (so dass er den 16 Theil seines Gewichts kohlensaures Kali zu sättigen vermag) und möglichst frei von Weinstein sein, daher also beim Verdampfen einen geringen Rückstand geben, welcher bei der Einäscherung sehr wenig Asche hinterlässt. Uebrigens variiren die Bestandtheile des Essigs sehr nach seiner Entstehungsweise. An Säure armer und fremden Stoffen reicher Essig wird leicht kahnig und verdirbt, man muss ihn daher öfters klar abziehen, mit Hausenblase klären oder, was sehr zweckmässig ist, mit etwas Kohlenpulver aufkochen und filtriren. Metalle darf der Essig nicht enthalten; man entdeckt dieselben im Allgemeinen durch Prüfung mit Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak, nach deren Ergebniss dann die weiteren Reagentien gewählt werden. Der Essig kann, um ihm die fehlende Stärke zu ertheilen, mit Mineralsäuren verfälscht werden, welche man im Allgemeinen dadurch erkennen kann, dass der verdünnte Essig durch Brechweinsteinlösung getrübt wird. Am häufigsten kommt Schwefelsäure vor. Der Essig giebt dann mit Chlorbaryum und essigsaurem Bleioxyd Trübungen, welche in Salpetersäure unauflöslich sind — denn in Salpetersäure lösliche Trübungen giebt fast jeder Essig, wegen der vorhandenen Weinsäure und Aepfelsäure. Destillirt man einen solchen, zur Honigdicke verdampften Essig, so enthält das Destilat schweflige Säure und wird bei Vermischung mit Schwefelwasserstoff Schwefel absetzen. Die mannichfachen Verfälschungen mit scharfen Vegetabilien sind wohl nur durch den scharfen Geschmack namentlich des etwas verdunsteten Essigs und die im Verhältniss zur Schärfe geringe Saturationsfähigkeit zu erkennen. Mit diesem Essig werden mehrere Präparate dargestellt. Nämlich das Oxymel durch Einkochen von 1 Pf. Essig und 2 Pf. Honig unter Vermeidung des Anbrennens und einige der sogenannten medicinischen Essige (*aceta medicata*). Die Zahl der gebräuchlichen medicinischen Essige hat sich sehr verringert, ausser dem *acetum aromaticum* (*bezoardicum, prophylacticum, antisepticum*, Pestessig, *vinaigre des quatre voleurs*), welcher eine mit Essig statt des Weingeistes bereitete Tinctur mehrerer aromatischen Substanzen ist, sind noch *a. colchici, rubi idaei, rosarum, rutae, scillae* in

ist aber vielleicht manchmal mit Aefelsäure, Chinasäure u. s. w. verwechselt werden. Sie bildet sich bei der sauren Gährung mancher Pflanzensäfte (z. B. der Runkelrüben), des Mehlkleisters, der Lohbrühe u. s. w., ist im Biereessig

---

Gebrauch, sämmtlich dargestellt durch Digestion der betreffenden Pflanzentheile mit Weinessig oder *acetum destill.* (letzteres wird bei *a. colchici* und *scillae* ausdrücklich vorgeschrieben). Die Verhältnisse sind nicht in allen Pharmakopöen dieselben. Im Allgemeinen schreibt man die getrockneten Pflanzentheile vor; doch erhält man bei Anwendung der frischen nicht allein wirksamere, sondern auch haltbarere Präparate. Die medicinischen Essige sind nämlich überhaupt sehr geneigt, zu schimmeln und Absätze zu bilden; man muss sie daher nicht in grosser Menge bereiten, kühl und dunkel stellen. Aus *ac. colchici* und *scillae* werden mit Honig Sauerhonige bereitet, auf ganz ähnliche Art, wie *Oxymel simplex.* — Das *Acetum destillatum* der Pharmakopöen ist eine reinere verdünnte Essigsäure, von welcher 3 Unzen 1 Drachme kohlensaures Kali sättigen. Nach der Ph. Bor. stellt man sie durch Destillation des rohen Essigs mit $\frac{1}{16}$ Kohlenpulver dar, wobei man die zuerst übergehenden sehr wässrigen, weingeisthaltigen Theile wegthut. Besser ist es wohl, nach der Ph. Sax., das Präparat durch angemessene Verdünnung der reinen Essigsäure zu bereiten — Das *Acetum concentratum* der Pharm., von einem spec. Gew. = 1,035—1,045 wird durch Destillation des durch Sättigung von destillirtem Essig mit kohlensauren Kali dargestellten essigsauren Kalis mit Braunstein, Schwefelsäure, und der nöthigen Menge Wasser dargestellt. Das Destillat wird von schwefliger Säure oder brenzlichen Theilen durch Destillation über Braunsteinpulver, von Schwefelsäure durch Destillation über essigsaurem Kali gereinigt. Es muss klar, farblos, von dem genannten spec. Gew. und reinem Essiggeruche sein. Es kann als Verunreinigung eigentlich nur schweflige Säure und Schwefelsäure enthalten, welche auf die angegebene Weise erkannt werden. Die Methode, den Essig durch Gefrieren zu concentrieren ist nicht mehr in Anwendung. — Die concentrirte Essigsäure, *acid. aceticum* (*alkohol aceti*, *acetum glaciale Westendorfii*) wird gegenwärtig nach den meisten Pharmakop. durch Destillation von gepulvertem Bleizucker mit Schwefelsäure und Rectification des Produkts auf die bei *acet. concentratum* angegebene Art bereitet Sie soll ein spec. Gew. = 1,05 — 1,06 haben (enthält also noch viel mehr Wasser als das Essigsäurehydrat). In ihr kann ausser schwefliger Säure und Schwefelsäure auch noch Blei vorkommen. Man benutzt sie meist nur als Riechmittel und zwar giesst man sie dann entweder auf saures schwefelsaures Kali in einem Fläschchen oder auch man mischt essigsaures Kali und saures schwefelsaures Kali und bringt diese Mischung, welche fortwährend Essigsäure entwickelt, in wohlverschlossene Flaschen. Daher der Name Riechsalz. — Von den Salzen sind officinell: 1) das essigsaure Kali (*Kali aceticum*, *Terra foliata tartari*); dieses Salz wird nach der Pharm.

und, wie Liebig neuerdings nachwiess, im Sauerkraut und wahrscheinlich auch andern Produkten der sogenannten schleimigen Gährung, (z. B. den sauern Gurken) vorhanden. Sie ist in ihren Salzen viel mit der Essigsäure

---

Bor. und Saxon. durch Sättigung von kohlensaurem Kali mit destillirtem (v. d. Phar. Sax. concentr.) Essig dargestellt. Wackenroder hat nachgewiessen, dass man so kein reines Salz erhalten kann, einmal weil das kohlens. Kali aus der Potasche nicht rein ist, dann aber weil, bei Befolgung der Sächsichen Vorschrift das *acetum concentr.* aus unreinem essigsauren Kali, welches wieder mit dem durch Verdünnung des aus Bleizucker dargestellten *acid. aceticum* bereiteten *acet. destillatum* erhalten ist, dargestellt wird. Besser ist es, reinen Bleizucker mit dem aus verkohltem krystallisirten Weinstein eben erst ausgelaugten kohlensauren Kali zu zersetzen, die filtrirte Lösung des essigsaurem Kalis aber noch mit Schwefelwasserstoffgas kurze Zeit zu behandeln. — Das essigsaure Kali ist völlig neutral, krystallsirt in weissen Blättern, welche an der Luft leicht zerfliessen, daher gut aufbewahrt werden müssen, sich in Alkohol ebenfalls auflösen und 50,15 p. C. Kali enthalten. Hinsichtlich der Reinheit kann man bei den vorgeschriebenen Methoden nicht mehr verlangen, als dass es farblos sei, beim Auflösen in Wasser nur einen äusserst geringen Rückstand lasse, keine metallische Beimischung enthalte und neutral (höchstens schwach alkalisch) sei. Wegen seiner Zerfliesslichkeit ist es nur in Auflösungen anwendbar; eine solche in 2 Theilen Wasser ist als *liquor Kali acetici* (*s. terrae foliatae tartari*) officinell; sie zersetzt sich beim Stehen an der Luft allmählig. Verbindungen mit stärkeren Säuren und natürlich auch mit allen Salzen, welche eine starke Säure oder eine schwächere Basis als das Kali enthalten, sind nicht zulässig. 2) Essigsaures Natron (*Natron aceticum*, *Terra foliata tartari crystallisata*). Von diesem Salze, welches nicht zerfliesst, sondern unter Verlust von 40 p. C. Krystallwasser an der Luft verwittert, daher auch in trockner Form anwendbar ist, gilt sonst fast dasselbe wie von dem vorigen. 3) Das essigsaure Ammoniak ist sehr schwierig in fester Gestallt darzustellen, es kommt daher in den Officinen nur als Auflösung vor. Dieses schon von Boerhaave durch Auflösung von kohlensaurem Ammoniak in Essigsäure bereitete, aber nach Minderer *liquor Mindereri* genannte Mittel wurde früher auch durch Destillation von Bleizucker mit Salmiak bereitet. Jetzt sättigt man die officinelle Aetzammoniakflüssigkeit mit concentrirtem Essig. Dieses Produkt, eine klare, möglichst neutrale Flüssigkeit, von einem spec. Gew. = 1,03—1,04 ist der *liquor ammonii acetici* der Pharm. Bor; der zum Gebrauche bestimmte *liquor* oder *spiritus Mindereri* wird daraus durch Verdünnung mit der Hälfte (Ph. Sax.) oder mit gleichen Theilen (Ph. Bor.) Wasser dargestellt. Das Mittel darf keine der beim Essig erwähnten Verunreinigungen, keine Kohlensäure, keine unterschweflige Säure enthalten. Letztere kann theils aus dem käuflichen kohlensauren Ammoniak, theils

verwechselt und namentlich, was ihr Vorkommen im thierischen Körper anlangt, Gegenstand vieler Streitigkeiten geworden. Pelouze und Gay-Lussac haben sie zuletzt untersucht und ihre Eigenthümlichkeit nach allen Seiten festgestellt.

---

aber auch aus der Essigsäure kommen, wenn dieselbe zu Entfernung eines Bleigehalts mit Schwefelwasserstoff behandelt worden war. Man vermeide hier dieselben Verbindungen wie beim essigsauren Kali. Chlorwasser, in neuerer Zeit öfters mit *liq. Mindereri* verbunden, zersetzt denselben ebenfalls, es bildet sich freie Salzsäure und Salmiak. 4) Essigsaure Thonerde ist in der Färberei als Beize in Anwendung, desgleichen 5) Essigsaures Eisenoxyd; beide werden nur im flüssigen Zustande angewendet und dargestellt und können hier nicht weiter erwähnt werden. 5) Essigsaures Kupferoxyd. In den Officinen kommt vor das basisch essigsaure Kupferoxyd in etwas unreiner Gestalt als Grünspan (*Aerugo, viride aeris*) und das neutrale krystallisirte (*Cuprum aceticum, viride aeris crystallisatum*). Beide erhält man aus Fabriken. Der Grünspan wird durch Schichtung von Kupferplatten mit Weintrebern, welche man dann gähren lässt, bereitet. Er bildet feste, zerreibliche, theils erdige, theils mit Krystallen vermengte Massen, welche sich in Wasser nur zum Theil, in Essigsäure fast vollständig auflösen. Er ist in seiner Zusammensetzung etwas veränderlich und ein Gemenge verschiedner Verbindungen; nach Phillips enthält er 43—44 p. C. Kupferoxyd. Er kommt nur noch äusserlich und als Aetzmittel und zu Darstellung einiger *Composita*, z. B. *Lapis divinus St. Yves, Emplastrum aeruginis* u. s. w. in Anwendung. Kocht man ihn mit Essigsäure, und lässt die Flüssigkeit krystallisiren, so schiesst das neutrale Salz in schönen grünen vierseitigen Pyramiden an, welche an der Luft verwittern und oberflächlich blaugrün werden. Es enthält 40 Kupferoxyd, 51 Essigsäure, 9 Wasser. Früher wendete man es zu Darstellung von Essigsäure an. 6) Essigsaures Bleioxyd (*Plumbum aceticum*, *Saccharum Saturni*). Das neutrale Salz kommt in unreiner Gestalt, gegenwärtig meist durch Auflösen der käuflichen Bleiglätte in Holzessig und Abdampfen dargestellt, als Bleizucker (*Plumbum aceticum crudum*) in den Handel. Man reinigt es durch öfteres Auflösen in heissem Wasser und Krystallisiren, bis die Krystalle farblos sind; da das rohe Salz durch Verwitterung einen Theil seiner Essigsäure verloren hat, setzt man jedesmal dem Wasser etwas Essigsäure zu. Das reine Salz krystallisirt in farblosen Nadeln oder Prismen von dem bekannten süsslich-zusammenziehenden Geschmacke, welche an der Luft verwittern und dabei erst Wasser, später in Folge des Einflusses der atmosphärischen Kohlensäure, auch Essigsäure abgeben; in 2 Theilen Wasser ist es völlig löslich, auch in Alkohol. Die Lösung reagirt alkalisch. Löst es sich nicht vollständig auf, so besteht der Rückstand entweder aus basisch essigsaurem Blei, welches sich in Säuren auflöst, oder auch aus absichtlich zugesetztem Schwerspath, welcher diess nicht thut. Wenn man aus der Auflösung des

Man kann sie darstellen durch Behandlung des wässrigen Krähenaugenextracts mit Alkohol und Zersetzung des so erhaltenen milchsauren Kalks durch Oxalsäure; auch aus saurer Milch durch Abdampfen der aufgekochten und filtrirten Molken, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, Fällung des Kalis, Natron und Kalks aus der Lösung durch Weinsäure, Digestion der Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd, Filtriren, Versetzen der Flüssigkeit mit schwefelsaurem Zinkoxyd, abermaliges Filtriren und Abdampfen der Flüssigkeit zur Krystallisation, wobei man milchsaures Zinkoxyd erhält, welches man durch Umkrystallisiren reinigt und weiter zerlegt, wie unten erwähnt wird]

Salzes durch Schwefelwasserstoff oder durch Schwefelsäure alles Blei entfernt, muss sich die filtrirte Flüssigkeit ohne den geringsten Rückstand verflüchtigen lassen; Schwefelsäure muss aus dem Salze nur essigsaure Dämpfe entwickeln. Das krystallisirte Salz enthält 3 At. Wasser und besteht aus 58,7 Bleioxyd, 27,0 Essigsäure und 14,3 Wasser. Digerirt man 1 Theil dieses Salzes mit $\frac{1}{2}$ Theil fein pulverisirter Bleiglätte und $3\frac{1}{2}$ Theil destillirtem Wasser bis die rothe Farbe der Bleiglätte verschwunden ist, so hat die filtrirte Flüssigkeit ein spec. Gew $= 1{,}23—1{,}24$ und stellt eine Auflösung von basisch essigsaurem Blei, den Bleiessig oder des Bleiextract (*Acetum plumbi*, *ac. saturninum*, *extractum Saturni*) der neuern Pharmakopöen dar. Sie muss klar, ungefärbt, von alkalischer Reaction sein; an der Luft lässt sie kohlensaures Bleioxyd fallen. Die gehörige Concentration wird nach dem spec. Gew. beurtheilt; ein Kupfergehalt, der fast stets aus der Bleiglätte hinein kommt und nur durch vorherige Behandlung der Bleiglätte mit kohlensaurem Ammoniak völlig vermieden wird, lässt sich, wenn er klein ist, nur dann bestimmt nachweisen, wenn man das Blei durch kohlensaures Ammoniak ausfällt und die filtrirte Lösung mit Cyaneisenkalium prüft. Durch Verdünnung einer halben Unze dieses Bleiessigs mit 2 Pf. destillirtem Wasser erhält man die *aqua plumbi* (*a. saturnina Goulardi*) der neuern Pharmakopöen. Das eigentliche Goulardsche Wasser wird mit Brunnenwasser bereitet; hier findet durch die Salze des Brunnenwassers stets eine theilweise Zersetzung und Trübung Statt, daher beide Mittel einander nicht gleich sind. Aus Bleiessig und Wachs werden die *Cerroli simplices*, aus Bleiessig und *Unguentum simplex* das *Ceratum Saturni* (*Unguentum plumbi*, Bleisalbe) dargestellt. Letzteres Mittel wird bekanntlich meist gelb und man hat die Ursache davon bereits in so vielen verschiedenen Dingen gesucht und so vieles dagegen empfohlen, dass die vollständige Erörterung hier zu weit führen würde. Sehr viel für sich hat die Meinung, dass ein Eisengehalt des Wassers diese Gelbfärbung (durch ausgeschiednes Eisenoxyd) bedinge. Für den praktischen Gebrauch ist indessen diese Gelbfärbung von keiner grossen Wichtigkeit.

Anm. des Uebers.

Die ergiebigste Darstellungsmethode ist die von PELOUZE und GAY-LUSSAC aus ausgepresstem Runkelrübensaft, welchen man bei 25—30° gähren und völlig sauer werden lässt. Nach etwa zwei Monaten dampft man die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz ein, wobei sich Krystalle von Mannazucker und Traubenzucker (zuweilen Salpeter) absetzen. Man digerirt den Syrup mit Alkohol, welcher die Milchsäure auflöst und nach Zusatz von etwas Wasser im Wasserbade abdestillirt wird. Die wässerige Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Zinkoxyd gesättigt, wobei sich wieder viel fremde Stoffe absetzen, die filtrirte Auflösung zur Krystallisation gebracht, die Krystalle wieder in Wasser mit etwas gereinigter Thierkohle gekocht, filtrirt und wieder krystallisirt. Dieses reine milchsaure Zinkoxyd wird, nachdem man es in Alkohol abgewaschen hat, in Wasser gelöst, das Zinkoxyd durch Barytwasser und dann der Baryt durch vorsichtig zugesetzte Schwefelsäure niedergeschlagen. Die filtrirte Flüssigkeit wird unter der Luftpumpe abgedampft und die erhaltene Milchsäure durch Auflösen in Aether völlig gereinigt. Durch Verdunstung des Aethers erhält man die reine Säure.

Die Milchsäure lässt sich nicht fest darstellen, sondern nur als eine farblose, syrupsdicke Flüssigkeit von einem spec. Gewichte = 1,215, welche nicht riecht, sehr stark sauer schmeckt, an der Luft Wasser anzieht, sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, in Aether etwas weniger löst. Bei vorsichtiger allmähliger Erhitzung wird sie flüssig, färbt sich, giebt brennbare Gase, Essigsäure, Kohle und ein bitter und sauer schmeckendes, weisses, krystallinisches Sublimat, welches man durch öfteres Auspressen zwischen Fliesspapier reinigen kann und welches dann aus seiner Auflösung in kochendem Alkohol in weissen rhomboidalen Tafeln krystallisirt. Diese Krystalle sind geruchlos, schmecken weniger sauer, als Milchsäure, schmelzen bei 107°, kochen bei 250° und sublimiren dann in weissen, entzündlichen Dämpfen, wenigstens zum Theil, unverändert In Wasser lösen sie sie sich sehr langsam, die Lösung kann nicht wieder zur Krystallisation gebracht werden und giebt beim Abdampfen im *Vacuo* wieder gewöhnliche Milchsäure. Die wässrige Lösung liefert bei Sättigung mit Basen Salze, welche sich von den Milchsäuren nicht unterscheiden. — Die Milchsäure wird durch Kochen mit Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt. Kocht man sie mit essigsaurem Kali, so wird die Essigsäure ausgetrieben. Sehr wenig Milchsäure vermag eine grosse Menge kochender Milch zur Gerinnung zu bringen; dagegen gerinnt kalte Milch selbst durch eine bedeutendere Menge nicht. Auch Eiweiss coagulirt durch Milchsäure. Die Milchsäure löst den phosphorsauren Kalk der Knochen leicht auf. Sie fällt Kalk-, Baryt- und Strontianwasser nicht; eine Lösung von essigsaurer Magnesia wird unter Freiwerdung von Essigsäure durch Milchsäure körnig gefällt, desgleichen essigsaures Zinkoxyd. — Dagegen wird milchsaures Silberoxyd durch

essigsaures Kali zersetzt. Die Säure ist also vollkommen von Essigsäure unterschieden.

Die concentrirte freie Milchsäure enthält 1 Atom Wasser und ist $= C_6 H_{12} O_6$; die Milchsäure des Salzes besteht nach der Analyse des Zinksalzes aus 45,56 C, 6,04 H, 48,4 O und ist $= C_6 H_{10} O_5$. Diese Säure des Zinksalzes wird von Berzelius für die wasserfreie gehalten. Dagegen behaupten Pelouze und Gay-Lussac, dass das oben erwähnte Sublimat, von einigen Brenzmilchsäure (*ac. pyrolacticum*) genannt, welches in der That die Zusammensetzung C 50,5, H 5,7, O 43,8 oder $C_6 H_8 O_4$ hat, die wahre wasserfreie Milchsäure sei und die milchsauren Salze alle noch 1 Atom Wasser enthalten; das Verhältniss beider Säuren ist ein ähnliches, wie zwischen Weinsäure und geschmolzner Weinsäure; wir werden daher bei diesen Säuren wieder auf die hier einschlagenden theoretischen Fragen zurückkommen.

Die Salze der Milchsäure sind meist in Wasser löslich und krystallisiren mit 3 — 5 Atomen Wasser, welche sie bei 102° vollständig abgeben. Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz sind sämmtlich zerfliesslich. Sonst ist nur zu bemerken das milchsaure Zinkoxyd, ein in weissen, schief abgestumpften vierseitigen Prismen aus der heissen wässrigen Lösung krystallisirendes, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol gar nicht lösliches Salz, welches 17,78 p. C. Wasser, 27,29 Zinkoxyd und 54,93 Milchsäure enthält. [Dieses Salz ist für die Milchsäure characteristisch, und so wie man bei Darstellung der Milchsäure sie erst an Zinkoxyd binden muss, um sie dann rein abscheiden zu können, so kann auch nur durch Darstellung von milchsaurem Zinkoxyd die Anwesenheit der Milchsäure definitiv dargethan werden]

9) Korksäure *(acidum subericum, acide suberique, suberic acid)* Su.

[Man erhält diese Säure durch Behandlung von Kork, Baumrinde, Papier mit 6 Theilen Salpetersäure von 1,26 spec. Gew. so lange als sich noch Stickstoffoxyd entwickelt. Dabei löst sich die Masse auf und die wachsartige Masse erscheint an der Oberfläche. Aus der zu Honigconsistenz verdampften Masse zieht man die Säure durch kochendes Wasser aus. Die durch Abdampfen der Lösung erhaltene pulvrige Säure wird durch Wiederauflösen in wenig kochendem Wasser u. s. w. gereinigt. Besser ist es, sie zu subliniren. Die aus der wässrigen Lösung erhaltene Säure ist ein weisses, schwach sauer schmeckendes, sauer reagirendes, an der Luft unveränderliches Pulver. Sie schmilzt bei 54°; nach Bussy jedoch kann man sie im Wasserbade trocknen und dann schmilzt sie erst bei 125° ohne weiteres Wasser zu verlieren. In höherer Hitze sublimirt sie unter Hinterlassung von wenig Kohle zu Nadeln — nach Bussy geräth die sublimirte Säure über

125° ins Sieden und destillirt als ein Oel über, welches krystallinisch erstarrt, aber in kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten wieder als weisses Pulver niederfällt. Die sublimirte Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur in 86 — 100 Th. Wasser, 4½ Th. Alkohol, 10 Th. Aether, im Kochen dagegen in 2 Th. Wasser, 6,8 Th. Alkohol und 6 Th. Aether löslich. Nach Bussy wird sie aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. In heissem Terpentinöl und in Fetten ist die Säure ebenfalls löslich.

Die sublimirte Korksäure verliert beim Erhitzen mit Bleioxyd 9 p. C. Wasser, enthält also 1 Atom Wasser. Sie besteht aus 55,2 C, 8,0 H, 36,3 O oder $C_8 H_2, O_3 + H_2 O$. Die Säure des Bleisalzes ist wasserfrei und $= C_8 H_{12} O_3$; Atomgewicht 990,332. Berzelius hält die Säure für ein Oxyd des Radikals $C_8 H_{12}$ ($\frac{8}{12}$ *Su* nach seiner Bezeichnungsweise), schreibt sie daher *Su* *). Vielleicht ist sie auch nach Boussingault ein Oxyd eines hypothetischen Radikals $C_8 H_{12} O$ (*Suberyl*).

Die korksauren Salze bieten nichts Besonderes dar. Durch Destillation von Korksäure mit überschüssigem Kalk erhält man unter andern ein aromatisch riechendes ätherisches Oel, welches bei 186° kocht und bei —12° noch nicht erstarrt. Dasselbe ist $= C_8 H_{14} O$, nämlich = Korksäurehydrat *minus* 3 Atomen Sauerstoff. Es wird an der Luft sauer und lässt sich durch Salpetersäure wieder zu Korksäure oxydiren. Boussingault hält das Oel für $S_8 H_{12} O + H_2$, für Suberylwasserstoff. Diese Ansicht ist wohl vor der Hand nur in dem Bestreben begründet, eine der Benzoylreihe (s. d.) analoge Verbindungsreihe aufzustellen.]

10) Naphthalinsäure (*acidum naphthalicum, acide naphthalique, naphthalic acid*).

Diese erst 1836 von Laurent entdeckte und beschriebene Säure wird erhalten durch Digestion von salzsaurem Chloronaphthales (einem unter Naphthalin näher zu erörternden Körper) mit dem 4 — 5fachen Gewichte Salpetersäure in der Siedhitze. Die in Folge der sehr langsamen Einwirkung entstehende Auflösung wird abgedampft, der gelbe, verworren krystallisirte Rückstand durch Kochen in Wasser aufgelöst, die Auflösung filtrirt. Beim Erkalten setzen sich concentrisch gruppirte perlmutterglänzende Blätter von Naphthalinsäure ab. Durch Abdampfen der Mutterlauge erhält man noch mehr. Die gelblich rothgefärbten Krystalle werden durch Umkrystallisiren oder durch Sublimation gereinigt. Die reine Säure bildet lange, weisse, federartige Krystalle (vierseitige Prismen), welche der Benzoësäure sehr

*) Analoge Formeln giebt Berz. für alle Säuren, welche keiner andern Theorie zugänglich sind, was hier ein für allemal erwähnt wird.
Anm. des Uebers.

ähnlich sind. Sie verändert sich nicht an der Luft, sublimirt aber auch bei gewöhnlicher Temperatur allmählich. Sie hat keinen Geschmack und einen sehr schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Nur befeuchtet röthet sie Lakmus. Sie löst sich kaum in kaltem, leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether. Auch Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lösen sie in der Siedhitze unverändert auf. Chlor wirkt nicht ein. Die Säure schmilzt bei 105 — 106°; in höherer Hitze verwandelt sie sich in stechend riechende, mit stark rauchender Flamme brennbare Dämpfe, welche sich an kalten Körpern unverändert zu Nadeln condensiren.

Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält 1 Atom Wasser. Die sublimirte ist wasserfrei und besteht aus 64,7 C, 2,4 H, 32,9 O = $C_{10} H_4 O_4$, Atomgewicht 1189,31. Ihre Salze mit Alkalien sind sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol löslich; die Erdensalze sind wenig, das Blei- und Silbersalz fast gar nicht löslich. Die löslichen Salze sind daran zu erkennen, dass ihre Lösung bei Zusatz von Salzsäure und Salpetersäure Naphthalinsäure in weissen Krystallnadeln fallen lässt; die unlöslichen geben bei Erhitzung mit Schwefelsäure ein Sublimat von Naphthalinsäure. Die meisten naphthalinsauren Salze blähen sich beim Erhitzen sehr auf, werden schwarz und geben ein eigenthümliches krystallinisches Sublimat. Charakteristisch, namentlich in Bezug auf die Unterscheidung von Benzoësäure, ist das Ammoniaksalz. Sättigt man Naphthalinsäure mit Ammoniak, so erhält man bei allmähliger Verdampfung kein ganz neutrales, sondern ein etwas saures Salz in sehr schönen runden rhombischen, der Basis parallel spaltbaren Prismen oder davon abgeleiteten Octaëdern und sechsseitigen Tafeln. In der Hitze schmilzt dieses Salz und zersetzt sich ohne Rückstand in Wasser, Ammoniak und Naphthalimid, einen später zu erwähnenden Körper. Das Salz enthält 10,5 p.C. Ammoniak und 7,5 Wasser. Vielleicht würde es durch Abdampfung im *Vacuo* neben Schwefelsäure ohne Verlust von Ammoniak zu erhalten sein.

11) Fettsäure *(acidum sebacicum, acide sebacique, sebacic acid).*

[Wir erwähnen diese, von Thenard durch trockne Destillation von Fett neben andern Produkten erhaltene, eigentlich in die animalische Chemie gehörende Säure nur deshalb hier, um zu bemerken, dass die Meinung von Berzelius, sie sei nur unreine Benzoësäure, durch Dumas und Peligot widerlegt ist. Nicht nur dass die Zusammensetzung der krystallisirten Säure = $C_{10} H_{16} O_3 + H_7 O$, die der in den Salzen enthaltenen Säure = $C_{10} H_{16} O_3$ ist, zeigt sich dieselbe auch fast ganz geschmacklos, fällt salpetersaure Blei- und Silberlösung und giebt mit Silberoxyd und Quecksilberoxyd unauflösliche Verbindungen. Im Uebrigen ist sie freilich der Benzoësäure äusserst ähnlich].

12) Kamphersäure *(acidum camphoricum, acide camphorique, camphoric acid)* C̈a.

Erhitzt man Kampher mit Salpetersäure, so entsteht zuerst eine ölige gelbe Verbindung; diese verschwindet aber allmählig und man erhält dann beim Erkalten weisse undurchsichtige Krystalle einer Säure, welche lauter unösliche oder schwerlösliche Salze giebt und früher für die wahre Kamphersäure gehalten wurde. Sie ist aber eine Verbindung von Kamphersäure mit Kampher, welche sich mit Basen verbindet, ohne den Kampher fahren zu lassen. Bei nochmaliger und wiederholter Behandlung mit Salpetersäure geht endlich diese Verbindung ganz in Kamphersäure über, welche beim Erkalten krystallisirt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt wird. Ein mehr oder minder grosser Rückhalt an jener noch näher zu untersuchenden Verbindung (Bouillon la Grange's Kamphersäure) trägt vielleicht einige Schuld an den abweichenden Angaben über Eigenschaften und Zusammensetzung der Kamphersäure und ihrer Salze.

[Die Säure bildet kleine, farblose, anfangs wenig, dann sauer, zuletzt bitter schmeckende Blätter oder Nadeln; riecht beim Erwärmen kampherartig, dann stechend, raucht bei 37,5°, schmilzt bei 63° und sublimirt in stärkerer Hitze zum Theil, während sich ein andrer Theil zersetzt. Sie ist in Wasser nicht besonders (bei 100° in 8 Th.), in Alkohol und Aether, so wie in heissem Terpentinöl leicht löslich. — Bei vorsichtiger Erhitzung der krystallisirten Säure über Quecksilber kann man zuerst Wasser abscheiden und dann ein Sublimat erhalten, welches Malaguti und Laurent als wasserfreie Kamphersäure ansehen, insofern es in der Zusammensetzung mit der Säure des kamphersauren Silberoxyds übereinstimmt. Man erhält die wasserfreie Kamphersäure auch durch Destillation der Kampherweinsäure (s. d.). Diese sublimirte Säure fängt bei 130° an zu sublimiren, schmilzt bei 217° und destillirt bei 270° unverändert über; sie wird durch Reiben elektrisch; in kaltem Wasser löst sie sich nicht, aber in kochendem, aus der Auflösung krystallisirt wasserhaltige Säure (was Malaguti leugnet); dagegen krystallisirt sie aus wasserfreiem Alkohol wasserfrei in sechsseitigen Prismen. Sie giebt, in Ammoniakgas destillirt, eine eigenthümliche, gelbliche Flüssigkeit, aus welcher Kali Ammoniak entwickelt, welche aber noch weiter zu untersuchen ist.]

Was die Zusammensetzung der Kamphersäure anlangt, so wurde dieselbe nach früheren Analysen von Dumas und Liebig für $C_{10}H_{15}O_5$ oder $C_{10}H_{16}O_5$ gehalten, somit für ein einfaches Oxydationsprodukt des Kampfers (s. d.). Neue Analysen von Malaguti, Laurent und Liebig haben bewiesen, dass die aus Wasser krystallisirte Säure aus 60,4 C, 7,9 H und 31,6 O, die wasserfreie Säure, sowohl für sich, als im Silbersalze, aber aus

66,3 C, 7,6 H und 26,1 O bestehe. Die Kamphersäure ist daher = $C_{10} H_{14} O_3$, ihr Hydrat = $C_{10} H_{14} O_3 + H_2 O$.

[Sowohl die wasserhaltige, als die wasserfreie Kamphersäure bilden mit Basen Salze; nach Laurent sind dieselben identisch, nach Malagati weichen sie jedoch zuweilen von einander ab, obgleich alle Salze der wasserfreien Kamphersäure, mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, bei ihrer Zersetzung wasserhaltige Säure liefern. Doch krystallisirt die so erhaltene wasserhaltige Säure nicht und ihre alkoholische Lösung fällt Bleizucker nicht, gerade wie die wasserfreie Säure. Die Unterschiede der Salze erstrecken sich nur auf die Krystallisation. Die Kamphersäure scheint hiernach zwei Modificationen von gleicher Sättigungscapacität zu besitzen; sie schliesst sich in dieser Hinsicht der Milchsäure an. Im Allgemeinen schmekken die auflöslichen kamphersauren Salze bitter, schwach aromatisch; in der Hitze werden sie zersetzt und zwar giebt das Ammoniaksalz dabei keine Amidverbindung.]

13) Valeriansäure (*acidum valerianicum*, *acide valerianique*, *valerianic acid*, Baldriansäure) $\overline{V}$.

Penz hielt diese von ihm aus dem ausgepressten Safte der *Valeriana officinalis* dargestellte Säure anfänglich für Essigsäure; auch Grote bewies ihre Eigenthümlichkeit noch nicht vollständig. Erst Trommsdorff that dieses letztere und gab auch der Säure ihren Namen. Dieselbe lässt sich nur aus der *rad. Valer. offic.* darstellen und wird wahrscheinlich erst durch Einwirkung des Wassers bei der Darstellung gebildet. Wenn man nämlich die Baldrianwurzel mit Wasser destillirt, geht Wasser und ätherisches Oel über; beide enthalten Säure *). Man trennt das Oel vom Wasser, behandelt ersteres mit Aetzkali, sättigt letzteres mit kohlensaurem Kali, verdampft dann die Flüssigkeiten zur Trockne und destillirt sie mit Schwefelsäure. Das Destillat besteht aus einer wässrigen Lösung von Baldriansäure, aus welcher sich eine ölige Schicht von concentrirter Baldriansäure abscheidet. [Bei Destillation dieser öligen Säure geht erst ein wässriges Produkt, bei 132° aber das reine Hydrat der Säure über.] Man kann auch das erste saure Destillat mit kohlensaurer Magnesia destilliren und die zurückbleibende baldriansaure Magnesia durch Schwefelsäure zersetzen.

Mehr Wasser, als auf dem Wege der vorsichtigen Destillation möglich ist, kann man der Säure nicht entziehen, da sie durch Destillation über

*) Es ist am vortheilhaftesten, da im Anfange der Destillation weniger Säure übergeht, die Destillation bald zu unterbrechen, den Rückstand auszupressen und diese Flüssigkeit für sich zu destilliren.
Anm. des Uebers.

Chlorcalcium zersetzt wird. Man kennt also nur das Hydrat; dieses ist eine klare, farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem, jedoch an die Baldrianwurzel und ihr ätherisches Oel erinnerndem, sehr unangenehmem Geruche, welcher sich durch Behandlung mit Kohle u. s. w. nicht wegschaffen lässt, aber sich bei Verbindung mit Basen sehr vermindert. Sie schmeckt sehr stark und sauer, aber äusserst widrig und anhaltend, im verdünnten Zustande jedoch etwas süsslich. Spec. Gew. = 0,944 bei 10°. Die Säure erstarrt noch nicht bei — 20°, sie kocht bei 132°, verdampft aber schon bei geringerer Hitze. Sie macht auf Papier Fettflecke und brennt wie Oel, ohne Rückstand zu hinterlassen. Lackmus röthet sie stark, aber nur vorübergehend. Sie löst sich in 30 Th. kaltem Wasser, in Alkohol in jedem Verhältnisse. Eine Lösung von 1 Th. Baldriansäure in 1 Th. Alkohol wird durch Wasserzusatz trübe, aber wieder klar, wenn man mit noch mehr Wasser umschüttelt. In Terpentinöl löst sie sich nicht auf, auch nicht in Olivenöl, dagegen äusserst leicht in concentrirter Essigsäure. Salpetersäure, Chlor, Brom wirken nicht auf die Säure, auch Jod wird ruhig aufgelöst und durch Wasserzusatz wieder ausgefällt. Concentrirte Schwefelsäure wirkt dagegen gelbfärbend und in der Wärme unter Entwicklung schwefliger Säure verkohlend ein. Kalium oxydirt sich auf Kosten des Hydratwassers und giebt baldriansaures Kali. — Den Kampher löst die Baldriansäure langsam, aber reichlich. Die dicke farblose Lösung lässt sich unverändert überdestilliren, durch Schütteln mit Wasser wird aber der Kampher abgeschieden.

Die Zusammensetzung der Baldriansäure in dem wasserfreien Baryt- und Silbersalze ist nach Ettling 64,3 C, 9,7 H, 26,0 O = $C_{10} H_{18} O_3$; Atomgewicht = 1176,68. Die ölige freie Säure enthält 1 Atom Wasser.

Die Baldriansäure wird aus ihren Salzen von Mineralsäuren, so wie von Weinsäure, Aepfelsäure, Essigsäure und Bernsteinsäure als Hydrat ausgetrieben, treibt aber ihrerseits die Benzoësäure und Kohlensäure aus. Die bekannten baldriansauren Salze schmecken sämmtlich süsslich und riechen eigenthümlich; manche fühlen sich etwas fettig an. Nicht alle krystallisiren; einige effloresciren, andere zerfliessen an der Luft, viele verändern sich gar nicht. Sie sind fast alle mehr oder weniger in Wasser und auch in Alkohol auflöslich. Durch rasches Eindampfen der Lösungen erhält man auch sonst krystallisirbare Salze nur in gummiähnlichen Massen. Die Säure giebt fast nur neutrale Salze, zuweilen basische, z. B. mit Bleioxyd. Das Ammoniaksalz ist unverändert sublimirbar. Die andern Salze zersetzen sich in der Hitze, nachdem sie vorher geschmolzen sind, und geben dabei im Anfange gewöhnlich etwas unzersetzte Valeriansäure. [Das Kalksalz, mit einem Ueberschuss von Kalk vorsichtig destillirt, giebt nach Lorwig einen Rückstand von kohlensaurem Kalk und ein ätherisches Destillat, welches man mehrmals über gebranntem Kalk und Chlorcalcium rectificirt. Diese farblose

dünne, angenehm ätherisch riechende, etwa bei 100° siedende, auf Wasser schwimmende, brennbare, vollkommen neutrale Substanz besteht aus 76,41 C, 12,48 H, 11,11 O = $C_5H_{10}O$. Sie ist also = Baldriansäure minus Kohlensäure — daher hat sie den Namen Valeron erhalten, insofern man übereingekommen ist, solche abgeleitete Körper, welche sich von den ursprünglichen durch Subtraction eines oder mehrerer Atome Kohlensäure (und etwa auch Wasser) ableiten lassen, durch die Endung *on* zu bezeichnen. Schon mehrmals ist erwähnt worden, dass man desshalb die Baldriansäure noch nicht als kohlensaures Valeron ansehen darf. Uebrigens verhält sich das Valeron zu Kalium ganz analog dem Aceton. Lerwic möchte die Baldriansäure zu den fetten Säuren zählen.]

14) Benzoësäure (*acidum benzoicum*, *acide benzoique*, *benzoic acid*, Benzoylsäure) $\dot{B}e$ oder $\dot{B}z$.

[Die Benzoësäure kommt fertig gebildet vor in dem Benzoëharze, wovon sie den Namen hat, im Tolubalsam, peruvianischen Balsam, der Vanille, Tonkabohne, dem Storax (dessen weisser Ueberzug namentlich nur aus Benzoësäure besteht), im Drachenblute, dem Zimmet, der Kassia, der früher officinellen *Asperula odorata* u. s. w. Nach neuern Untersuchungen bedingt eben die Anwesenheit der Benzoësäure in diesen Substanzen das Weichwerden derselben beim Zusammenreiben mit Kampher — man hat daher vermuthet, dass auch im *Labdanum*, *Olibanum*, *Elemi*, Weihrauch u. s. w. Benzoësäure vorhanden sei *). Mehr darüber s. unter Kampher. Ferner kommt die Benzoësäure im Harn mancher grasfressenden Thiere vor (vergl. Hippursäure). Künstlich wird sie gebildet durch Oxydation des Bittermandelöls an der Luft oder durch Salpetersäure, durch Behandlung von Anisöl, Fenchelöl und Zimmtöl mit Salpetersäure, durch Behandlung der Mandelsäure mit Braunstein oder Salpetersäure, durch verlängerte Einwirkung von Kali auf Zimmtöl, endlich durch verschiedene Zersetzungen der Hippursäure. Zur Darstellung der Benzoësäure benutzt man fast nur das Benzoëharz, obgleich auch Vorschriften zu Gewinnung derselben aus der *Asperula odorata*, dem Harne der Grasfresser u. s. w. existiren. In letzterer Beziehung vergleiche man den folgenden Abschnitt. Aus der *Asperula* erhält man Benzoësäure durch Ausziehung des Krautes mit kaltem Alkohol, Abdestilliren der Tinctur, Kochen des Rückstands mit Wasser und Krystallisirenlassen der abfiltrirten wässrigen Lösung. Das Benzoëharz bleibt aber stets die ergiebigste Quelle. Man kann aus demselben die Säure zwar schon durch blosse Sublimation (*flores Benzoës*, s. weiter unten) durch Auskochen mit

*) Nach Fremy's und Plantamour's neuesten Angaben enthalten die Balsame Zimmtsäure und keine Benzoësäure. Anm. d. Uebers.

Wasser erhalten, aber man bekommt auf diese Art nur einen Theil, da die Benzoësäure von den übrigen anwesenden Stoffen ziemlich fest gehalten wird. Im Allgemeinen bedient man sich daher (nach Buchholz) des kohlensauren Natrons (welches sowohl billiger, als wegen der Löslichkeit des schwefelsauren Natrons zweckmässiger ist, wie das von Berzelius vorgeschriebene kohlensaure Kali) zu Darstellung der Benzoësäure. Gewöhnlich wird vorgeschrieben das gepulverte Benzoëharz mit ½ seines Gew. (nach der Pharm. Bor. ⅔) kohlensauren Natrons zusammenzureiben, mit etwas Wasser zu einem Brei zu machen, diesen 24 — 36 Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers bei 40 — 60° zu digeriren, darauf die Masse mit vielem Wasser aufzukochen, das ausgeschiedene Harz von der Flüssigkeit zu trennen (durch Auskochen mit Wasser auszusüssen), darauf durch Schwefelsäure das überschüssige kohlensaure Natron und dasjenige Natron zu sättigen, welches noch etwas Harz zurückhält, das ausgeschiedene Harz abzufiltriren und aus dem etwas concentrirten Filtrate die Benzoësäure zu fällen. Die ausgeschiedenen Krystalle vermehren sich bei vorsichtigem Abdampfen der Flüssigkeit. Man sammelt sie und wäscht sie mit kaltem Wasser ab. Durch Umkrystallisiren mittelst siedenden Wassers und Sublimiren reinigt man die Säure völlig. — Nach Berzelius fällt man nicht auf zwei Mal mit Schwefelsäure, sondern setzt sogleich der siedenden Flüssigkeit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction zu und filtrirt siedendheiss. Die Benzoësäure scheidet sich beim Erkalten aus. — Um das Zusammenkleben des ausgeschiedenen Harzes bei dieser Methode zu vermeiden, hat man auch vorgeschlagen, ganz denselben Weg, aber ohne Anwendung von Wärme, zu verfolgen; man muss dann das Gemenge des Benzoëharzes mit kohlensaurem Natron circa 8 Wochen lang in einer Flasche stehen lassen. — Man kann ferner auch eine weingeistige Lösung von Benzoë mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, welcher man Weingeist zugesetzt hat, vermischen, Wasser zusetzen, den Weingeist abdestilliren und die vom Harze getrennte Flüssigkeit durch Schwefelsäure zersetzen. — Abweichend sind die neuern Methoden von Fricklinger, welcher (nach Scheele) statt des kohlensauren Natrons Aetzkalk nimmt, und übrigens fast ganz wie oben verfährt, nur dass er die Benzoësäure durch Salzsäure ausfällt, und von Righini, welcher eine filtrirte weingeistige Auflösung von Benzoëharz mit Wasser fällt, den gesammelten Niederschlag mit 5fach verdünnter Schwefelsäure zweimal auskocht, die Lösungen etwas concentrirt, durch Ammoniak fällt, den Niederschlag wieder in verdünnter Schwefelsäure auflöst und die durch Erkalten der kochenden Lösung krystallisirende Benzoësäure durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Letztere Methode beruht darauf, dass das Harz und Oel in Schwefelsäure löslicher sind, als Benzoësäure; die Auflösung in Schwefelsäure ist auch zu Reinigung

der auf andere Weise gewonnenen Benzoësäure zu empfehlen. Man löst dann die Säure in 4—5 Th. kochender 6fach verdünnter Schwefelsäure auf, kocht auch kurze Zeit mit Thierkohle, lässt durch Erkalten krystallisiren und wäscht die Schwefelsäure mit kaltem Wasser ab. FRICKLINGERS Methode hat das Bequeme, dass sich kein zusammenhängender Harzkuchen bildet, sondern das Gemenge pulvrig bleibt; daher wird auch die Benzoësäure vollständiger ausgezogen — der Rückstand ist aber zu Räucher- und Schönheitsmitteln nicht mehr so brauchbar.]

Reinste Benzoësäure ist geruchlos — doch riecht sie meist noch etwas vanillenartig; sie schmeckt säuerlich, erwärmend-scharf, schmilzt bei 120,5°, kocht bei 239° und destillirt unzersetzt über; doch sublimirt sie schon bei weit niederer Temperatur in glänzenden, langen, platten, prismatischen Nadeln. Der Dampf hat ein spec. Gew. = 4,27. Angezündet brennt sie mit Flamme. Sie löst sich in 200 Th. kaltem, in weit weniger kochendem Wasser (daher auch die kochend gesättigte Lösung beim Erkalten krystallinisch erstarrt), in Weingeist, Aether und Oelen. An der Luft verändert sie sich nicht. Schwefelsäurehydrat löst die Benzoësäure unverändert auf, wasserfreie Schwefelsäure giebt damit Benzoëschwefelsäure (s. d). Salpetersäure, Chlor, Brom wirken nicht auf die Benzoësäure, doch verbindet sich Brom mit der Benzoësäure in *statu nascenti*, wenn man Brom über benzoësaures Silberoxyd leitet, zu Brombenzoësäure (s. d.). Von rothglühendem Eisen wird Benzoësäuredampf zersetzt und es bildet sich Benzin (s. d.). Dasselbe bildet sich auch bei Destillation der Benzoësäure mit einem Ueberschuss von Kalk, während durch Destillation des neutralen benzoësauren Kalks neben Benzin noch ein anderer Körper (Benzon) entsteht.

Die krystallisirte Benzoësäure besteht nach LIEBIG und WOEHLER aus 68 C, 5 H und 27 O; die im Silbersalze enthaltene Säure aber aus 74,4 C, 4,6 H, 21,0 O. Letztere ist daher = $C_{14} H_{10} O_3$ und die freie Säure ein Hydrat, welches 1 Atom oder 7,7 p. C. Wasser enthält. Atomgewicht der wasserfreien Säure = 1432,5. Diese Säure ist wahrscheinlich als das Oxyd eines Radikals $C_{14} H_{10} O_2$, Benzoyl genannt, anzusehen. Nach MITSCHERLICH hätte man dagegen die krystallisirte Säure als Benzin ($C_{12} H_{12}$) + 2 Atom Kohlensäure — Benzinkohlensäure — zu betrachten; bei ihrer Verbindung mit Basen verwandelt sich dieselbe dann in $C_{12} H_{10}$ (Benzid) + $C_2 O_3$ oder Benzidkleesäure. Analog wären dann alle jene Säuren zu behandeln, welche sich im Hydratzustande als Verbindungen eines Kohlenwasserstoffs mit Kohlensäure betrachten lassen. Mehr hierüber unter Benzoyl. Die Benzoësäure bildet mit den Basen neutrale Salze — mit Eisenoxyd und Bleioxyd auch basische. Die neutralen Salze, welche eigenthümlich nach Benzoësäure schmecken, sind fast alle in Wasser und wasserfreiem Alkohol lösslich und krystallisiren in Nadeln. Unter den unlöslichen Salzen — welche nach

Leconu sämmtlich in einer Lösung von essigsaurem Kali oder Natron auflöslich sein sollen, ist namentlich das basische Eisenoxydsalz merkwürdig. Man bedient sich der Benzoësäure, oder des benzoësauren Natrons wie der Bernsteinsäure zu Scheidung des Eisenoxyds vom Manganoxydul und sie bietet in dieser Beziehung mehrere Vortheile vor der Bernsteinsäure dar*).

15) Hippursäure (Harnbenzoësäure, Pferdeharnsäure, Urinsäure, *ac. hippuricum*, *ac. hippurique*, *hippuric acid*).

Im Urin grasfressender Thiere kommt ein Natronsalz vor, welches lange für benzoësaures Natron gehalten wurde. Liebig wiess nach, dass die Säure dieses Salzes eine eigenthümliche ist, aber sich in der Wärme leicht unter Ammoniakentwickelung zu Benzoësäure und einigen anderen Produkten zersetzt. Wenn man daher den Pferdeharn, in welchem sie am reichlichsten vorkommt, sehr schnell abdampft, erhält man Benzoësäure. Dampft man aber langsam bis auf $\frac{1}{10}$ ein, setzt dann Salzsäure zu, kocht den gefärbten krystallinischen Niederschlag mit Kalkmilch, filtrirt, versetzt die Lösung mit unterchlorigsaurem Kalk (Chlorkalk) bis zur Entfernung des Harngeruchs, digerirt mit Thierkohle und filtrirt noch warm, so erhält man eine Lösung, welche, mit Salzsäure versetzt, beim Erkalten die Hippursäure in langen, farblosen Nadeln fallen lässt. Die Säure schmeckt nicht sauer, röthet aber Lackmus. Sie löst sich wenig in kaltem, (in 400 Th.), leicht in kochendem

*) In der Medicin wendet man nur die Benzoësäure selbst an und zwar ursprünglich die ganz einfach durch Erhitzung des Benzoëharzes in einem Topfe und Auffangung der sublimirten Benzoësäure in einer übergestülpten Papierdute erhaltenen Benzoëblumen (*flores Benzoës*). Diese Benzoëblumen sind von anhängendem Oele gelb gefärbt, aber natürlich von anorganischen Verunreinigungen frei. Mehrere Pharmakopöen z. B. die *Saxonica* und *Londinensis* lassen die Benzoësäure, wahrscheinlich aus medizinisch-praktischen Gründen, noch eben so bereiten, obgleich die Ausbeute weit geringer ist, als bei dem von der *Pharm. Bor.* adoptirten Verfahren mit kohlensaurem Natron (s oben). Indessen liefert auch dieses Verfahren die Säure nicht ganz rein und farblos, was auch nicht verlangt wird. Zu starke Färbung zeigt einen zu grossen Harz- und Oelgehalt an, Schwefelsäure oder schwefelsaures Natron erkennt man durch Prüfung der Auflösung mit Barytsalzen. Aus Harn bereitete Säure hat stets einen Harngeruch. Absichtliche Verfälschungen mit Gyps u. s. w. werden sich durch einen bei Verflüchtigung der Säure bleibenden Rückstand erkennen lassen. — Die aus dem Benzoëharze bereitete *Tinct. Benzoës*, von welcher mehr unter „Benzoë", enthält natürlich auch Benzoësäure. Mit freien und kohlensauren Alkalien und Erden darf man natürlich die Benzoësäure nicht verbinden. Anm. des Uebers.

Wasser und in Weingeist. In der Wärme schmilzt sie und bei stärkerer Erhitzung sublimirt Benzoësäure, benzoësaures Ammoniak, ein harzartiger Körper, endlich auch Blausäure; Kohle bleibt zurück. Auch durch Kochen mit Salpetersäure und Schwefelsäure wird Benzoësäure gebildet, obgleich beide Säuren in der Kälte nur auflösend wirken. In Salzsäure löst sie sich unverändert auf; von Chlor wird sie nicht angegriffen, aber durch Kochen mit einem Ueberschusse von unterchlorigsaurem Kalk allmählig in Benzoësäure übergeführt. Mit Kalk destillirt giebt sie Benzin und Ammoniak. Durch öfters wiederholte Behandlung der Hippursäure mit Bleihyperoxyd (wobei jedesmal das gebildete hippursaure Blei durch Schwefelsäure zersetzt wird) erhält man unter Entwickelung von Kohlensäure endlich eine Flüssigkeit, welche beim Abdampfen Benzamidkrystalle liefert.

Die freie Hippursäure enthält 1 Atom Wasser und besteht aus 7,82 N 60,76 C, 4,92 H, 26,50 O $= N_2 C_{18} H_{16} O_5 + H_2 O$, die Säure der wasserfreien Salze ist $= N_2 C_{18} H_{16} O_5$. Aus den Zersetzungen lassen sich verschiedene Theorien ableiten; so kann man nach Mitscherlich die freie Säure als Benzamid + Citronensäure ($N_2 C_{14} H_{14} O_2 + C_4 H_4 O_4$) ansehen; nach Pelouze kann man darin Blausäure, Bittermandelöl und Ameisensäure finden — am wahrscheinlichsten aber ist es nach dem von Fehling beobachteten Verhalten zu Bleihyperoxyd, dass die wasserfreie Säure aus Benzamid und einer Säure von der Zusammensetzung $C_4 H_2 O_3$ (Maleinsäure, Fumarsäure u. s. w. s. d.), von deren Oxydation die entwickelte Kohlensäure herrührt, bestehe.

Die hippursauren Salze sind den benzoësauren äusserst ähnlich; die auflöslichen fällen Eisenoxydsalze ebenfalls rostfarbig, wie Benzoësäure.

16) Zimmtsäure *(acidum cinnamomicum, acide cinnamomique, cinnamomic acid).*

Diese Säure setzt sich zuweilen von selbst in altem Zimmtöle ab in gelben prismatischen Krystallen, kommt auch nach Fremy und Plantamour fertig in den Balsamen vor. Man reinigt sie durch Kochen mit destillirtem Wasser und Krystallisirenlassen der Auflösung. Sie ist dann farblos, schmilzt bei 120°, kocht bei 292,5° und destillirt unverändert über. Bei langsamer Erhitzung sublimirt sie in Nadeln, welche der Benzoësäure ähnlich sind. Sie löst sich äusserst wenig in kaltem, etwas besser in heissem Wasser, recht gut in Alkohol. Durch Salpetersäure wird sie unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzt und dabei zuerst Bittermandelöl, später Benzoësäure gebildet.

Die freie Säure enthält 1 Atom Wasser, sie besteht aus 72,5 C, 5,6 H, 21,9 O $= C_{18} H_{14} O_3 + H_2 O$. Die Säure des Silbersalzes ist $= C_{18} H_{14} O_3$. Die Salze dieser Säure — über deren Relation zum Zimmtöl das Weitere unter „Zimmtöl" folgt — sind nicht weiter untersucht.

[Hierher würden auch noch mehrere theils in ätherischen Oelen, theils in Harzen vorkommende Säuren gehören z. B. Nelkensäure, Pininsäure u. s. w. Sie sind aber theils noch zu wenig untersucht, theils auch bequemer bei den entsprechenden Oelen und Harzen abzuhandeln.

Endlich sind auch einige Säuren der späteren Abtheilungen in der That wohl flüchtig, z. B. mehrere fette Säuren — sie konnten aber nicht wohl aus dem Zusammenhange der verwandten Säuren herausgerissen werden.]

Capitel II.

Fixe Säuren.

1) Aepfelsäure (*acidum malicum*, *acide malique*, *malic acid*, Vogelbeersäure, *acid. sorbicum*) M.

[Die Aepfelsäure kommt frei in allen sauren Fruchtsäften, insbesondere sauren Aepfeln, Vogelbeeren, Berberisbeeren u. s. w. vor, jedoch stets begleitet von Weinsäure, Citronensäure (namentlich in den Johannisbeeren, Stachelbeeren, Erdbeeren, Himbeeren, Kirschen), Kleesäure u. s. w.; vielleicht auch in den Ameisen. An Kalk gebunden ist sie ein fast regelmässiger Bestandtheil aller Pflanzensäfte. Künstlich wird sie nicht gebildet. Vergl. Zuckersäure.

Sie wird dargestellt aus Aepfelsaft, Hauslauchsaft (von *Sempervivum tectorum*, welcher viel äpfelsauren Kalk enthält), am reichlichsten aber aus Vogelbeeren. Der ausgepresste Saft der Beeren (welche nach einigen nicht ganz reif, nach anderen gefroren sein sollen) wird geklärt, filtrirt, und entweder erst mit kohlensaurem Kali zum Theil gesättigt oder auch sogleich durch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen. Der käsige Niederschlag wird beim Stehen in der Flüssigkeit allmählig krystallinisch und kann dann durch Schlemmen und Abspülen von beigemengten schleimigen Flocken (Farbstoff-Bleioxyd) getrennt werden. Man kocht es dann mit verdünnter Schwefelsäure, bis es nicht mehr körnig ist und setzt Schwefelbaryum-Auflösung zu bis eine filtrirte Probe durch Schwefelsäure getrübt wird. Das gebildete Schwefelblei reisst den Farbstoff mit nieder. Die filtrirte klare Flüssigkeit sättigt man mit kohlensaurem Baryt, wodurch die Citronensäure und Weinsäure ausgefällt werden — die abfiltrirte Lösung zersetzt man mit Schwefelsäure, scheidet den schwefelsauren Baryt ab, verdampft zur Syrupsdicke und lässt die Säure krystallisiren. — Kürzere Methoden, nach welchen man das aus dem geklärten Aepfelsafte gefällte äpfelsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt, liefern keine ganz reine Säure.

Dass die Aepfelsäure weder eine unreine Essigsäure, noch eine modificirte Citronensäure sei, ist jetzt erwiesen. Man kann sie nur schwer als Hydrat (mit 1 Atom Wasser) krystallisirt erhalten, da sie an der Luft zerfliesst. Ihr Geschmack ist stark sauer. In Wasser löst sie sich leicht, doch zersetzt sich die Lösung allmählig und wird schleimig. Auch durch längeres Kochen mit Weingeist, in dem sie ebenfalls löslich ist, scheint die Säure zersetzt zu werden. Die Krystalle schmelzen bei 83°, verlieren bei 120° noch kein Wasser, zersetzen sich aber in höherer Temperatur unter Abscheidung von Wasser in zwei neue Säuren, welche von Pelouze Maleinsäure und Paramaleinsäure genannt wurden, aber, wie sich später ergab, mit der Equisetsäure und Fumarsäure übereinkommen. Es hängt von der Leitung der Operation ab, welche dieser beiden Säuren sich vorzugsweise bildet. — Kohle wird bei einer 176° nicht übersteigenden Temperatur nicht abgeschieden. Erhitzt man schnell bis 200° so destillirt fast nur Equisetsäure als eine beim Erkalten erstarrende Flüssigkeit über und der Retortenrückstand enthält wenig Fumarsäure. — lässt man jedoch den Inhalt der Vorlage immer wieder zurückfliessen, so verwandelt sich endlich auch die Equisetsäure in Fumarsäure, welche in der Retorte zurückbleibt (gegen das Ende z. Th. in Nadeln sublimirt). Wird nicht über 150° erhitzt, so bildet sich fast nur Fumarsäure. — Nach Liebig's neuesten Versuchen kann man durch sehr schnelle Destillation der krystallisirten Aepfelsäure bei der stärksten Hitze einer Spirituslampe zwar sehr viel Equisetsäure überdestilliren, aber es tritt stets ein Zeitpunkt ein, wo die Masse in der Retorte erstarrt, und dann Fumarsäure darstellt. Dagegen kann man die Aepfelsäure, wenn man sie lange bei einer Temperatur, die den Schmelzpunkt wenig übersteigt, stehen lässt, allmählig total in Fumarsäure verwandeln, ohne ein anderes Nebenprodukt als Wasser. — Beide Brenzäpfelsäuren, welchen Namen sie früher führten, sind gleich zusammengesetzt und werden weiter unten beschrieben und verglichen werden. — Durch Salpetersäure wird die Aepfelsäure in Kleesäure verwandelt, durch Erhitzung mit Schwefelsäure zerfällt sie in Essigsäure und Kohlenoxydgas. — Die Aepfelsäure unterscheidet sich theils durch ihr Verhalten in der Wärme theils dadurch von allen andern ihr ähnlichen Pflanzensäuren, dass sie mit Kalk ein in heissem und kaltem Wasser lösliches Salz giebt, also Kalksalze in keinem Falle niederschlägt; das Kalksalz wird von Alkohol als käsige Masse ausgefällt, welche in Wasser aufgelöst und abgedampft, nicht krystallisirt, sondern gummiartig wird.

Ueber die wahre Zusammensetzung der Aepfelsäure ist man lange ungewiss gewesen, da dieselbe Salze von verschiedenen Sättigungsstufen und verschiedenem Wassergehalte giebt. Nach der Analyse des wasserfreien Silbersalzes von Liebig (welches 66,6 p. C. Silberoxyd enthält) besteht die Säure aus 41,1 C, 3,5 H, 55,4 O, also entweder $C_4 H_4 O_4$ — nach welcher Ansicht

das äpfelsaure Silberoxyd ganz gleich mit dem citronensauren Silberoxyd, wie man es sonst annahm, zusammengesetzt wäre — oder $C_8 H_8 O_{8}$, in welchem Falle das Silbersalz zwei Atome Basis enthielte und das Aepfelsäurehyd at 2 Atome Wasser. Zu letzterer Ansicht neigt sich Liebig hin. Die Aepfelsäure würde dann zu den zweibasischen Säuren gehören (s. Einleitung). Diese Ansicht findet ihre Stütze in einigen Versuchen Richardson's, nach welchen der sogenannte neutrale äpfelsaure Kalk seine 2 At. Wasser, die er bei gewöhnlicher Temperatur enthält, bei 200° ganz abgiebt, während der sogenannte saure äpfelsaure Kalk bei 185° noch 1 Atom Wasser zurückhält; es wäre dann das Silbersalz $C_8 H_8 O_8 + 2 Ag O$; das neutrale Kalksalz, wasserfrei, $C_8 H_8 O_8 + 2 Ca O$; das saure Kalksalz $C_8 H_8 O_8 + Ca O + H_2 O$, die krystallisirte Säure $C_8 H_8 O_8 + 2 H_2 O$.

Die äpfelsauren Salze sind saure, neutrale, und basische (nach Liebig's Ansicht fallen natürlich diese Bezeichnungen weg.) Die neutralen und sauren sind fast alle in Wasser — die übrigen in Salpetersäure löslich. Die Löslichkeit des Kalk- und des Barytsalzes ist charakteristisch. Die neutralen Salze der Alkalien sind zerfliesslich und nicht krystallisirbar, dagegen krystallisiren die sauren und zeigen eine grosse Neigung zu Bildung von löslichen Doppelsalzen. Der Wassergehalt der krystallisirten äpfelsauren Salze ist sehr verschieden, sie geben meist das letzte Wasseratom weit schwieriger ab, als die andern. Neuerdings ist von Liebig auch ein dem Brechweinstein analoges äpfelsaures Antimonoxyd-Kali entdeckt worden. Wichtig ist die Eigenschaft der Aepfelsäure, die Fällung des Eisenoxyds, Kupferoxyds u. s. w. durch Alkalien zu verhindern.

---

*) In der Medicin findet weder reine Aepfelsäure, noch ein Salz derselben in reiner Gestalt Anwendung. Officinell sind die Aepfel, *Poma acidula*, vornehmlich die säuerlichen Sorten, z. B. Borsdorfer, Reinetten. Der ausgepresste Saft, welcher neben Aepfelsäure noch Weinsäure, Citronensäure, äpfelsauren Kalk, Zucker, Gummi u. s. w. enthält, wird benutzt zu Darstellung des *Extractum ferri pomatum*, indem man ihn mit dem vierten Theile seines Gewichts Eisenfeile, oder auch Nägeln und Drahtstücken mehrere Tage unter Umrühren digerirt, dann zur Hälfte einkocht, durchseiht und zur Extractconsistenz abdampft. Vortheilhafter ist es noch, das Eisen mit dem Aepfelbrei zu digeriren und dann erst den Saft auszupressen und abzudampfen. Das Mittel, welches grünlichschwarz und in Wasser klar auflöslich sein soll, enthält natürlich äpfelsaures, citronensaures und weinsaures Eisen neben den übrigen Bestandtheilen des Aepfelsafts. Wurde Eisenfeile angewendet, so kann es Kupfer enthalten und ist darauf zu prüfen. Krystallkörner scheiden sich fast stets bei längerer Aufbewahrung aus. Das jetzt obsolete *Extr. ferri cydoniatum* wurde auf gleiche Weise aus Quitten bereitet, welche dieselbe Zusammensetzung haben, wie die Aepfel. Anm. des Uebers.

2) Maleinsäure (Malealsäure, Equisetsäure, Brenzäpfelsäure, Aconitsäure, *ac. equisetícum, ac. equisetique, equisetic acid).* Ēq.

Diess ist die eine von den beiden Säuren, welche sich bei Erhitzung der Aepfelsäure bilden, und zwar vorzugsweise bei rascher Erhitzung auf 200°; sie destillirt dabei als eine farblose, zu grossen Krystallen erstarrende Flüssigkeit über. [Es hat sich später gezeigt, dass diese Säure auch in der Natur gebildet vorkommt, indem nicht nur die von Braconnot in *equisetum fluviatile* und *limosum* aufgefundene Equisetsäure, sondern auch die von Peschier und Bennerscheidt im *Aconitum* entdeckte Aconitsäure als identisch mit der Maleinsäure erkannt worden sind*). Die Darstellung der Säure aus der Aepfelsäure ergiebt sich aus dem Obigen von selbst. Aus dem Equisetum, in welchem sie an Magnesia gebunden ist, erhält man sie nach Regnault, (dessen Verfahren dem früheren Braconnot's vorzuziehen ist) durch Uebersättigung des durch Kochen geklärten und filtrirten Saftes mit kohlensaurem Natron, Fällen der vorhandenen Schwefelsäure und Phosphorsäure durch essigsaures Baryt, Filtriren, Fällen mit Bleizucker und Zersetzen des equisetsauren Bleioxyd mittels Schwefelwasserstoff. Man behandelt die Flüssigkeit mit Kohle, bindet die Säure an Kalk, zerlegt das Kalksalz durch kohlensaures Ammoniak, fällt wieder mit Bleizucker und zerlegt das gefällte Bleisalz abermals durch Schwefelwasserstoff. Die filtrirte Flüssigkeit giebt beim Abdampfen freie Equisetsäure und equisetsaure Magnesia. Man zieht erstere durch Aether aus und lässt sie krystallisiren. — Aus dem Aconitsafte scheidet sich der aconitsaure Kalk freiwillig aus.]

Die Equisetsäure krystallisirt in verschoben vierseitigen Prismen, ist geruchlos, schmeckt aber sauer mit sehr unangenehmen Nachgeschmack. Sie schmilzt bei 75°; die Krystalle geben bei dieser Temperatur zuerst ihr Wasser ab und verflüchtigen sich als wasserfreie Equisetsäure, werden aber bei einer wenig höheren Temperatur in Krystalle der folgenden Säure verwandelt, welche bei 200° weder schmelzen, noch sich verflüchtigen. Die Säure löst sich sehr leicht im Wasser und Alkohol; bei freiwilliger Verdunstung der wässrigen Lösung steigen die Krystalle über den Rand der Schale. Die Equisetsäure wird nicht von Kalk gefällt, wohl aber von Barytwasser; der

*) Letztere Annahme scheint sich jedoch nur darauf zu stützen, dass, nach einer Bemerkung von Berzelius Dahlstroem durch Erwärmung der Citronensäure eine Säure erhalten hat, welche, bei Uebereinstimmung ihrer Eigenschaften mit der Aconitsäure (von der man nur das Kalksalz kannte), die Zusammensetzung der Maleinsäure d. h. $C_4 H_2 O_3$, haben aber doch in ihren Eigenschaften von der Fumarsäure verschieden sein soll. Anm. des Uebers.

Niederschlag wird allmählig krystallinisch und ist im Ueberschusse sowohl der Säure, als des Barytwassers löslich. Chlorcalcium, Chlorbaryum, schwefelsaures Eisenoxyd und salpetersaures Silberoxyd werden von Equisetsäure nicht gefällt; dagegen fällt Bleizucker die sehr verdünnte Säure weiss, allmählig krystallinisch werdend; die concentrirte Säure giebt mit Bleizucker in Ueberschuss eine kleisterartige Masse. Mischt man Lösungen von equisetsaurem Kalk und Chlorcalcium, so entsteht erst nach einigen Tagen eine Ausscheidung in Nadeln, welche aus equisetsaurem Kalk bestehen.

Die krystallisirte Equisetsäure besteht aus 40,75 C, 3,51 H, 55,75 O; die wasserfreie Säure, wie man sie durch wiederholte Destillation erhält, oder wie sie in dem Bleisalze und Silbersalze enthalten ist, besteht aber aus: 49,7 C, 2,4 H, 47,9 O. Erstere ist daher $C_4 H_2 O_3 + H_2 O$; letzteres $C_4 H_2 O_3$. Atomgewicht 618,22. Die Säure ist also = Aepfelsäure *minus* 1 Atom Wasser; nimmt man daher die Aepfelsäure = $C_8 H_8 O_8 + 2 H_2 O$ an, so ist die Equisetsäure auch $C_8 H_4 O_6 + 2 H_2 O$ und von ihren Salzen gilt dasselbe, wie von den äpfelsauren.

Equisetsaures Kali, Natron und Ammoniak sind in Wasser leicht löslich, desgleichen das neutrale Bleisalz, welches 3 Atome Krystallwasser enthält. Ebenfalls löslich sind das Kalk-, Kupfer- und Eisensalz, so wie die Verbindungen mit den Alkaloiden. Unlöslich ist das Barytsalz, welches in krystallinischem Zustande 1 Atom Krystallwasser enthält. Das Silbersalz ist sehr wenig löslich. In der Hitze zersetzt es sich plötzlich unter Entwickelung von Kohlensäure, Hinterlassung eines dunkelgrauen, metallglänzenden Rückstandes (welcher Kohlenstoffsilber ist) und Bildung weniger gelber krystallisirbarer Tropfen von saurem Geschmack.

[Nachtrag. Die Aconitsäure ist kürzlich von Buchner jun. untersucht worden, der sie aus dem aconitsauren Kalk, welcher bei Bereitung des officinellen Aconitextractes in grosser Menge erhalten wird, darstellte. Er hat dieselbe zwar mit der Maleinsäure ganz gleich zusammengesetzt gefunden, giebt aber folgende abweichende Eigenschaften an: Sie ist nicht deutlich krystallisirbar, schmeckt angenehm sauer, wird bei 136° braun, schmilzt bei 140°, kocht bei 160°, geht durch längere Erhitzung nicht in Fumarsäure über, sondern in eine braune, zähe Masse, und eine farblose bis hellgelbe flüchtige Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu feinen Prismen erstarrt — die nicht mehr Aconitsäure — vielleicht aber Maleinsäure sind. Mit den Alkalien giebt sie nicht krystallisirbare Salze; der Niederschlag mit Barytwasser wird nicht krystallinisch. — Buchner hält auch Equisetsäure und Maleinsäure noch für verschieden, weil das Ammoniaksalz der letzteren nach Pelouze leicht, das der ersteren nach Regnault gar nicht krystallisire.]

3) Paramaleinsäure (Fumarsäure, Flechtensäure, Lichensäure, *acid. fumaricum*, *acide fumarique*, *fumaric acid*) $\overline{Fu}$.

Ueber die Bildung dieser Säure bei Erhitzung der Aepfelsäure und Equisetsäure ist nichts beizufügen (*s.* oben). Es hat sich erwiesen, dass WINKLERS Fumarsäure aus *Fumaria officinalis* und PFAFFS Lichensäure aus *Cetraria islandica* identisch mit der Paramaleinsäure sind. [Die Säure lässt sich aus dem Kraute der *Fumaria* leicht erhalten, wenn man den ausgepressten Saft durch Kochen klärt, filtrirt, durch oxalsaures Kali den Kalk ausfällt, abermals filtrirt, die Fumarsäure durch Bleizucker niederschlägt und den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Durch Behandlung mit Thierkohle und Krystallisiren reinigt man die Säure. — Im isländischen Moose ist sie an Kali und Kalk gebunden. Man erhält das Kalisalz und einen Theil des Kalksalzes, wenn man das alkoholische Extract des Mooses durch Aether von Harz und durch wenig Alkohol von Cetraria und Syrup befreit. Man reinigt es durch Umkrystallisiren und kann dann durch Zersetzung mittels Bleizucker u. s. w. die Säure isoliren].

Die Säure krystallirt in langen rhombischen oder sechsseitigen, gestreiften Prismen, schmeckt einfach sauer. Sie schmilzt äussert schwer und sublimirt bei 200°. Von Wasser braucht sie gerade noch einmal so viel zur Auflösung, als Equisetsäure, nämlich 200 Theile. Von Salpetersäure wird sie unverändert aufgelöst. Sie wird nicht gefällt von Kalk- Baryt- und Strontianwasser. Bleizucker giebt einen nicht krystallinischen Niederschlag, welcher sich aber durch Erwärmung wieder auflösst und dann beim Erkalten krystallisirt. Sowohl freie Fumarsäure als fumarsaures Kali fällen selbst bei grosser Verdünnung das Silberoxyd vollständig aus seinen Lössungen. Diese Charactere unterscheiden die Säure bestimmt von der Equisetsäure.

In der Zusammensetzung kommt die Fumarsäure ganz mit der Equisetsäure überein. Auch die Salze beider scheinen sich zu gleichen, wenigstens enthält] das fumarsaure Blei ebenfalls 3 Atom Krystallwasser. Vielleicht ist die Verschiedenheit beider Säuren nach LIEBIG dadurch zu erklären, dass sie sich zu einander verhalten wie Cyanursäure und Cyansäure, dass nämlich die Equisetsäure eine zweibasische Säure (*s.* d. Einleitung) $= C_8 H_4 O_6 + 2 H_2 O$, die Fumarsäure aber eine einbasische $= C_4 H_2 O_3 + H_2 O$ ist.

4) Citronensäure (*acidum citricum*, *acide citrique*, *citric acid*) $\overline{Ci}$.

[Auch diese Säure findet sich meist in Gesellschaft von Aepfelsäure, Weinsäure u. s. w. in sauren Pflanzensäften, besonders im Safte der Citronen, Pomeranzen, Johannisbeeren, Preiselbeeren, Tamarinden u. s. w. Künstlich ist sie noch nicht gebildet worden. Man stellt sie am vortheil-

haftesten aus dem Citronensafte und Johannisbeersafte dar. Im Allgemeinen verfährt man mit dem Citronensafte so, dass man ihn durch Stehen (noch besser durch Erhitzen mit Eiweiss) klärt, darauf mit kohlensaurem Kalke sättigt, den citronensauren Kalk durch Erhitzung zum Kochen abscheidet, abfiltrirt, mit Wasser auswäscht und mit einer Menge von Schwefelsäure, welche der zur Sättigung des Salzes verbrauchten Menge von kohlensaurem Kalk nahe gleich kommt, zersetzt. Ueberschuss von Schwefelsäure begünstigt bei dem nachherigen Abdampfen die Krystallisation der Säure. Ist die Citronensäure noch gelb gefärbt, so kann man sie ohne Gefahr durch Digestion mit etwas Salpetersäure entfärben. — Da der Citronensaft noch andre durch Bleiessig fällbare Substanzen enthält, lässt sich dieser nicht zu Darstellung der Citronensäure anwenden] — Aus dem Johannisbeersafte stellt TILLOY die Citronensäure auf folgende Art dar: Er lässt die zerquetschten Johannisbeeren gähren, destillirt nach beendigter Gährung den Alkohol ab, sättigt den noch heissen Rückstand mit kohlensaurem Kalk und reinigt den citronensaurem Kalk durch Waschen mit Wasser und Auspressen. Das noch gefärbte Salz wird mit Wasser zum dünnen Brei angerührt, durch verdünnte Schwefels. zersetzt, die abgeschiedene Säure wieder mit Kalk gesättigt und nochmals eben so behandelt. Die nun gewonnene klare Citronensäurelösung wird durch Kohle entfärbt, etwas eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Die noch etwas gefärbten Krystalle kann man durch Waschen mit Wasser (auf ähnliche Art wie beim Decken des Rohzuckers) entfärben und noch einmal umkrystallisiren.

[Die durch ihren angenehmen sauern Geschmack ausgezeichnete Citronensäure krystallisirt unter verschiedenen Verhältnissen mit verschiedenem Wassergehalte. Die bei 100° gesättigte Lösung setzt bei langsamen Erkalten unregelmässige, meist nicht durchsichtige, an der Luft unveränderliche und ohne Wasserverlust schmelzbare Krystalle ab, welche $13\frac{1}{3}$ p. C. Wasser enthalten; aus der Mutterlauge schiessen dann bei freiwilliger Verdunstung in gewöhnlicher Temperatur grosse regelmässige Krystalle mit 17 p. C. Wasser an, welche aber bei raschem Erhitzen auf 100° oder durch Verwitterung bei 28—50° die Hälfte ihres Wassers verlieren und nur noch $8\frac{1}{2}$ p. C. zurückhalten, welches aber nun nur bei Verbindung mit Basen ausgetrieben wird. — Die Citronens. löst sich in 0,75 Th. kaltem und 0,5 kochendem Wasser auf.] In der Wärme erleidet sie merkwürdige Veränderungen. — Schmilzt man die verwitterte Säure (mit $8\frac{1}{2}$ p. C. Wasser), was bei 190° geschieht, so wird sie gelb, entwickelt Wasser und erstarrt zu einer gelben Masse, in welcher eine in Aether lösliche, sowohl für sich, als in Verbindung mit Natron körnig krystallisirende Säure enthalten ist, die nach DAHLSTROEM mit der Aconitsäure übereinkommt und $= C_4H_2O_3$ ist (s. Maleïnsäure). Sie ist um so mehr mit braunem Extracte verunreinigt, je länger man die Schmelzung

fortsetzt. — [Wenn man nach Liebig die krystallisirte Citronsäure schmilzt und die Erhitzung abbricht, sobald sich ein brenzlicher Geruch zeigt, so erhält man eine glasartige Masse, welche in Wasser leicht, aber anders wie Citronensäure krystallisirt, auch kein krystallinisches sondern ein pulvriges Silbersalz giebt, welches indessen in der Zusammensetzung mit dem citronensauren Silberoxyd übereinkommt.] — Unterwirft man die verwitterte und pulversierte Citronensäure der trocknen Destillation, so geht sogleich eine klare Flüssigkeit in die Vorlage über, während sich Kohlenoxydgas entwickelt und ein nadelförmiges Sublimat im Retortenhalse absetzt. Weiterhin verschwindet dieses Sublimat wieder, es entwickelt sich Kohlens. bei gleichzeitiger Verminderung des Kohlenoxyds. Dabei steigt die Temperatur allmählig auf 175°. Die jetzt in der Vorlage enthaltene Flüssigkeit ist Wasser, welches Aceton und Brenzcitronensäure aufgelöst enthält. Nun erhöht sich die Temperatur bis 210° und es geht ein farbloses Oel über, welches bei 240° gelb wird. Bei 270° schwillt die Masse in der Retorte auf, zersetzt sich unter Entwicklung empyreumatischer Dämpfe und Bildung einer gelben Masse von Speckconsistenz. Das früher übergehende Oel erstarrt ganz zu Krystallen von wasserhaltiger Brenzcitronensäure, das gelbe dicke Oel setzt nur wenig solche Krystalle ab und besteht übrigens aus wasserfreier, nicht erstarrender Brenzcitronensäure, welche jedoch in Berührung mit Wasser dieselben Nadeln giebt, wie die wasserhaltige. — [Nach dieser durch Robiquet gegebenen Darstellung des ganzen Processes ist es nicht wahrscheinlich, dass, wie man nach den frühern Untersuchungen glauben konnte, die Citronensäure zuerst nur einfach in Wasser, Kohlensäure und Brenzcitronensäure zerfällt, Aceton u. s. w. aber erst durch weitere Zersetzung dieser Letztern entsteht; denn das Aceton ist schon im Destillate ehe die Brenzcitronensäure wasserfrei übergeht. Ueber die Brenzcitronensäure siehe den folgenden Abschnitt. — Die wässrige Lösung der Citronensäure geht allmählig unter Schimmelbildung in Essigsäure über. Chlor wirkt nicht auf Citronensäure, Schwefelsäure zerlegt in der Wärme die Citronensäure in Kohlenoxyd und Essigsäure und in Folge weiterer Zersetzung der letztern erscheinen später Kohlensäure und Aceton. Salpetersäure zerlegt bei längerem Kochen die Citronensäure in Essigsäure, Kleesäure, Kohlensäure und Wasser. Durch Erhitzung mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entsteht Ameisensäure und Kohlensäure. Durch Erhitzung mit Kalium entsteht unter Absatz von Kohle kohlensaures Kali; Erhitzung mit Kalihydrat liefert dagegen kleesaures und essigsaures Kali. Das Goldchlorid wird von Citronensäure reducirt. — Characteristisch für die Citronensäure ist, dass sie in der Kälte von Kalkwasser im Ueberschuss nicht gefällt wird, aber beim Erhitzen citronensaurer Kalk niederfällt, der sich auch nach dem Erkalten nicht wieder auflöst.

Was die Zusammensetzung der Citronens. anlangt, so wird deren Beurtheilung durch den verschiedenen Wassergehalt der freien Säure sowohl, als der Salze sehr schwierig, wozu noch die verschiedenen Verhältnisse kommen, in denen sich die Säure mit den Basen verbindet. Nach den Analysen des neutralen Silbersalzes und Bleisalzes glaubte man die wasserfreie Säure $= C_4 H_4 O_5$ (also der Aepfels. isomerisch) annehmen zu müssen. Dann würden aber die drei Hydrate der freien Säure $1\frac{1}{2}$, 1 und $\frac{3}{4}$ Aq. enthalten. Man würde in dem sauern Bleisalze auf 1 At. Basis $1\frac{1}{2}$ Säure und 1 Wasser, im basischen Bleisalze auf 2 At. Basis $1\frac{1}{2}$ Säure, in dem sauern Kalk- und Barytsalze auf 1 At. Basis $1\frac{1}{2}$ Säure und $\frac{1}{2}$ — 2 At. Wasser annehmen müssen. Diess scheint sich erklären zu lassen, wenn man annimmt, die Citronensäure sei zwar stets aus gleichen Atomen C, H und O zusammengesetzt, aber erscheine in verschiedenen Modificationen, welche $= C_3 H_3 O_3$, $C_4 H_4 O_4$, $C_5 H_5 O_5$, $C_6 H_6 O_6$ sind. Es wäre dann:

die bei gewöhnl. Temperatur kryst. Säure	$C_3 H_3 O_3 + Aq.$
die bei 100° kryst. Säure	$C_4 H_4 O_4 + Aq.$
die verwitterte Säure	$C_6 H_6 O_6 + Aq.$
das basische bei 120° getrocknete Bleisalz	$C_3 H_3 O_3 + Pb O$
das neutrale Kalk-, Blei- und Silbersalz	$C_4 H_4 O_4 + Ca O$ (Pb O, Ag O)
das saure Kalksalz	$C_5 H_5 O_5 + Ca O + Aq.$
das saure Bleisalz, bei 120° getrocknet	$C_6 H_6 O_6 + Pb O + Aq.$

Nach dieser Erklärung, wenn sie sich mit allen Thatsachen vereinigen liesse, wäre dieser Fall dem ganz analog, was bei der Phosphorsäure Statt findet. Auch dort findet durch Wärme eine scheinbare Verminderung der Sättigungscapacität Statt, welche sich aber erklären lässt durch ein Eingehen neuer Mengen der Elemente in das Radical ohne Veränderung der Sättigungscapicität oder, was dasselbe sagen will, des basischen Wassers. Vergl. Weinsäure.

Nun tritt aber der merkwürdige Umstand ein, dass das neutrale citronensaure Natron, welches bei 110° der Formel $C_4 H_4 O_4 + Na O + Aq$ entspricht, bei 260° noch $1\frac{1}{2}$ At. Wasser verliert. Dasselbe geschieht bei dem neutralen Barytsalze, ohne dass in beiden Fällen Zeichen einer Zersetzung bemerkbar sind. Man muss also annehmen $\frac{1}{2}$ At. Wasser sei auf Kosten der Säure gebildet und in den Salzen nur noch $C_4 H_3 \frac{1}{2} O_3 \frac{3}{4}$ enthalten. Liebig hat jedoch durch eine wiederholte Untersuchung des Silbersalzes und Thaulow durch Analyse des citronensauren Antimonoxyd-Kali's dargethan, dass die Säure in diesen Salzen $= C_{12} H_{10} O_{11}$ sei. Er rechnet daher die Citronensäure zu den dreibasischen Salzen, und giebt folgende Formeln für die Zusammensetzung:

wasserfreie Säure der Salze	$C_{12} H_{10} O_{11}$
bei gewöhnl. Temp. kryst. Säure	$C_{12} H_{10} O_{11} + 5$ Aq.

bei 100° Temp. kryst Säure $C_{12}H_{10}O_{11}+4$ Aq.
verwitterte - - - $C_{12}H_{10}O_{11}+3$ Aq. *)
Silbersalz; Natronsalz bei 260° $C_{12}H_{10}O_{11}+3AgO$ (3 Na O) u. s. w.

In den andern Salzen, deren Zusammensetzung in Bezug auf ihren Wassergehalt einer nochmaligen Revision bedarf, werden die drei basischen Wasseratome nur zum Theil durch eine Basis ersetzt. — Wir haben bei dieser Auseinandersetzung etwas länger verweilt, weil gerade die Citronensäure einen Normalfall für die in der Einleitung gegebene Liebig'sche Theorie der organischen Säuren darbietet. — Berzelius kann sich noch nicht entschliessen für diese Ansicht zu stimmen, er bleibt dabei, dass die Citronensäure $= C_4H_4O_4$ sei und nimmt in den angeführten Fällen die Entstehung einer Verbindung von zwei Atomen citronensauren Salzes mit 1 At. eines Salzes der Brenzsäure $C_4H_2O_3$ an. Dass das vollständig entwässerte citronsaure Natron bei Auflösung in Wasser wieder das verlorne Wasser aufnimmt, ist ihm noch kein Beweis, dass dieses Wasser wirklich als solches vorhanden war. Die erwähnte Erfahrung Dahlstroems, dass die geschmolzne Citronensäure $= C_4H_2O_3$ sei, scheint dieser Ansicht zur Stütze zu dienen. Die Liebigsche ist jedoch die consequentere und einfachere. Eine genaue Untersuchung der geschmolznen Citronensäure und ihrer Salze bleibt immerhin sehr wünschenswerth].

[Die Citronensäure liefert mit fast allen Basen Salze, welche mit Ausnahme der alkalischen und weniger anderen in Wasser unlöslich, aber in Citronensäure löslich sind. Aus dem Vorhergehenden sind die scheinbaren Anomalien in ihrer Zusammensetzung und die wahrscheinliche Erklärung derselben klar geworden. Wichtig für die Zusammensetzung der Citronensäure ist ein neuerdings von Thaulow entdecktes Doppelsalz, das citronensaure Antimonoxyd-Kali (citronensaurer Brechweinstein), welches genau wie das entsprechende weinsaure Salz dargestellt wird (s. d.). Es bildet blendendweisse, büschelförmig gruppirte, sehr harte, prismatische Krystalle, welche 21 p. C. Kali und 22,7 p. C. Antimonoxyd enthalten, bei 190° 6,7 p. C. oder 5 At. Wasser abgeben. Das entwässerte Salz ist $= (C_{12}H_{10}O_{11}+3\,KaO)+(C_{12}H_{10}O_{11}+Sb_2O_3)$, wonach es unmöglich ist, nach Berzelius'scher Ansicht das krystallisirte Salz $= 3(C_4H_4O_4+KaO)+(3\,C_4H_4O_4+Sb_2O_3)+3$ Aq. zu setzen. Durch Zersetzung der Auflösung dieses Salze mittels salpeters. Silbers erhält man ein citronens. Silberoxyd-Antimonoxyd $= C_{12}H_{10}O_{11}+2AgO+Sb_2O_3$. **)]

---

*) Nach Liebig's Hypothese (s. Einleit.) $C_{12}H_{10}O_{14}+H_6$ und das Silbersalz $= C_{12}H_{10}O_{14}+Ag\ 3$.

**) In der Medicin findet jetzt ebenfalls die reine Citronensäure keine Anwendung; wenigstens ist sie nirgends officinell, obgleich sie für Ver-

5) Brenzcitronensäure (*acidum pyrocitricum*, *ac. pyrocitrique*, *citribique*, *pyrocitric acid*). pC.

und

6) Para-Brenzcitronensäure (*acidum parapyrocitricum*, *ac. citricique**), *citricic acid*.)

Früher war nur die von Lassaigne entdeckte Brenzcitronensäure bekannt. Man erhält sie, wenn man die Citronensäure ohne die oben angegebene Scheidung der verschiedenen Produkte vorzunehmen, hintereinander

---

fertigung von Limonadenpulvern (1 Theil Citronensäure, 6 Theile Zucker und etwas Citronenöl) und der Brausepulver angenehmer ist, als Weinsäure (s. d.). Officinel ist der Citronensaft (*Succus Citri*) und zwar in der Regel so, wie er im Handel vorkommt; nur bei ausdrücklicher Vorschrift braucht ihn der Apotheker selbst zu bereiten. Der Saft wird gewonnen durch Auspressen der von den Kernen befreiten Citronen; man lässt ihn durch Stehen sich klären und zieht ihn auf Flaschen. Abkochen befördert seine Conservation. Im Handel kommt der Saft oft trübe, durch Schimmeln verdorben und dann von unangenehm bitterlichem Geschmacke vor. 128 Th. eines guten Citronensafts sollen in der Regel 1 Theil Kali sättigen. Man verdünnt ihn aber oft absichtlich oder versetzt ihn mit Essigsäure und anderen Säuren; um diese zu ermitteln sättigt man ihn mit Kali, verdampft, übergiesst das Salz mit Schwefelsäure wobei man die Essigsäure am Geruche erkennen wird, löst einen andern Theil des Salzes in Wasser, wobei Weinstein zurückbleibt, wenn Weinsäure vorhanden war, prüft dann die Lösung mit Chlorbaryum (nicht mit Bleiessig, da dieser auch die Citronensäure fällt) auf Schwefelsäure und mit Kalkwasser, welches in der Hitze einen Niederschlag geben muss, wenn der Saft nicht ein untergeschobener, nur Aepfelsäure enthaltender ist. Endlich wird eine Probe des Salzes auf Kohlen verpuffen, wenn Salpetersäure vorhanden war. Auch mit unreifem Traubensaft wird der Citronensaft verfälscht. Bitterkeit kann er auch von unvorsichtigem Auspressen haben. — Der Citronensaft wird oft zu Saturationen benutzt, von denen ehemals das *Kali citratum* officinell war; es versteht sich von selbst, dass ein durch Sättigung des Citronensafts mit kohlensaurem Kali bereitetes Salz kein reines citronensaures Kali sein kann. Noch gebräuchlich ist der *Syrupus Citri* (*acetositatis citri*), welcher mittels Citronensaft wie der Himbeersyrup bereitet wird. — Nach Thaulow's Vorschlage wäre der erwähnte citronensaure Brechweinstein ein wegen seiner grossen Beständigkeit und Unzersetzbarkeit durch Säuren schätzbares Mittel, über dessen Wirkung aber erst Versuche anzustellen sind.
Anm. d. Uebers.

*) Bauff hat einen, nicht weiter befolgten, Vorschlag gethan, die Namen der Brenzsäuren durch Aufnahme eines Consonanten, nach der

weg destillirt, das Destillat, welches sich von selbst in Wasser, Brenzcitronensäure und Aceton scheidet, etwas abdämpft und krystallisiren lässt. Es setzen sich zunächst nur prismatische Nadeln von Brenzcitronensäure ab; man fährt mit Abdampfen und Krystallisiren fort, bis man ganz kleine Nädelchen bemerkt. Nun beginnt sich die in weit geringeren Menge vorhandene Parabrenzcitronens. Bauff's in kleinen Octaëdern mit rhombischer Basis auszuscheiden, welche man für sich sammelt. Man reinigt beide Säuren durch öftere Krystallisation und wenn man will noch durch Sättigung mit kohlensaurem Natron, Behandlung mit Kohle, Fällung durch Bleizucker und Zersetzung des Bleisalzes mittels Schwefelwasserstoff.

Beide Säuren kommen darin überein, dass sie farb- und geruchlos sind, stark sauer schmecken und resgiren. Sie unterscheiden sich aber ausser der Krystallisationsform noch dadurch, dass die Brenzcitronensäure in 3 Theilen, die Parabrenzcitronensäure in 12—17 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temp. löslich ist. Beide krystallisiren beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung. Sie schmelzen bei 161° und verflüchtigen sich in stechenden Dämpfen, welche sich zu weissen Nadeln condensiren. [Beide unterscheiden sich daher eigentlich nur durch die verschiedene Löslichkeit im Wasser, da es sich bei genauerer Untersuchung der Nadeln der Brenzcitronensäure wohl ergeben dürfte, dass sie auch vom rhombischen Prisma abgeleitet sind.]

Beide haben auch ganz gleiche Zusammensetzung Krystallisirt enthalten sie ein At. Wasser. Wasserfreie Brenzcitronensäure scheint, wie oben erwähnt, das von Robiquet bemerkte gelbe Oel zu sein. Nach den Analysen der wasserfreien Salze, namentlich den zuletzt von Liebig angestellten der Silbersalze, besteht die wasserfreie Säure aus 54 C 3,5 H 42,5 O und ist $= C_5 H_4 O_3$ oder nach Liebig, welcher die Brenzcitronensäure zu den zweibasischen rechnet, $= C_{10} H_8 O_6$. Krystallisirte Brenzcitronensäure entsteht also, wenn die Citronensäure 2 Atom Kohlensäure und 1 Atom Wasser aus dem Radical und eines von den basischen Wasseratomen verliert. Die Vermuthung von Berzelius, dass die Brenzcitronensäure mit der Brenzweinsäure übereinkomme, hat sich also nicht bestätigt. Die Salze sind theils sauer, theils neutral (mit 1 oder 2 Atom Basis), im Allgemeinen in Wasser, Weingeist und Aether löslich und krystallisiren leichter, als die neutralen, welche zum Theil zerfliesslich sind. Die krystallisirten Salze enthalten meist Krystallwasser.

Reihenfolge der Entdeckung, in das Wort zu Bilden, daher also *ac. citribique* und *citricique*. Anm. des Uebers.

7) Weinsäure (Weinsteinsäure, *acidum tartaricum*, *acide tartarique*, *tartaric acid*) $\overline{T}$.

[Die Weinsäure kommt in den sauern Pflanzensäften sehr häufig vor, theils frei (vergl. Citronensäure und Aepfelsäure), theils an Basen gebunden, als Weinstein, wie namentlich im Safte der Trauben. Der Weinstein, ein unreines saures weinsaures Kali, setzt sich bei der Gährung des Traubensaftes von selbst ab. Ueber denselben und seine Reinigung sehe man die Anmerkung. Die Rückbildung der geschmolzenen Weinsäure durch Wasser in Weinsäure kann man kaum als künstliche Bildung der Weinsäure ansehen. Durch anhaltendes Schmelzen der Traubensäure entsteht Weinsäure.

Man stellt die Säure aus dem gereinigten Weinstein dar, indem man denselben in heissem Wasser auflöst, durch Kreide sättigt, wodurch weinsaurer Kalk niederfällt, während neutrales weinsaures Kali aufgelöst bleibt. Ist es blos auf Gewinnung der Säure abgesehen, so zersetzt man auch dieses durch Chlorcalcium. Der gesammte weinsaure Kalk wird durch verdünnte Schwefels. (mindestens 2 At. auf jedes At. angewendeten gereinigten Weinstein, also 98–100 auf 188) versetzt, der schwefelsaure Kalk abfiltrirt und die Säure durch Abdampfen krystallisirt, was durch überschüssige Schwefelsäure begünstigt, aber durch unzersetzt gebliebenen weinsauren Kalk verhindert wird. Die anhängende Schwefelsäure und den Farbstoff kann man durch Digestion mit Bleioxyd und Kohle und Umkrystallisiren entfernen.

Die Weinsäure krystallisirt in sechsseitigen Säulen und Tafeln, welche sich an der Luft nicht verändern, stark sauer schmecken, in Wasser (bei gewöhnlicher Temperatur $\frac{7}{13}$ Theile) und Weingeist löslich sind. Die wässerige Lösung schimmelt leicht und es bildet sich Essigsäure. Ihr Verhalten in der Wärme ist sehr merkwürdig. Dass die krystallisirte Säure, welche 11,85 p. C. basisches (nicht Krystall-) Wasser enthält, durch Schmelzen bei 120° unter Entweichung von Wasser in eine unkrystallisirbare Säure übergehe, deren wässrige Lösung an der Luft allmählig wieder in Weinsäure übergeht, und welche mit Basen Salze giebt, deren Säure die Zusammensetzung der wasserfreien Weinsäure zeigt, hatte schon Braconnot und nach ihm Erdmann beobachtet. Letzterer nannte die Säure Metaweinsäure, hielt sie aber in Folge eines Irrthums für identisch mit der durch Behandlung des Zuckers mit Salpetersäure entstehenden, früher für Aepfelsäure gehaltenen, Zuckersäure (s. d). Fremy hat nun ausser Zweifel gestellt, dass die Weinsäure durch mehr oder minder anhaltende Erhitzung allmählig ihr Wasser abgiebt und durch zwei Zwischenstufen in wasserfreie Weinsäure übergeht. Diese Zwischenstufen stellen unkrystallisirbare Säuren dar, welche bei ihrer Verbindung mit Basen eine geringere Sättigungscapacität zeigen; als

Weinsäure. Schmilzt man Weinsäure im Oelbade bei etwa 200° und bricht ab, noch ehe eine Färbung eingetreten ist, so erhält man eine nicht krystallisirbare, zerfliessliche, in Wasser und Alkohol lösliche Säure, welche sich für sich unverändert hält, in Berührung mit Wasser aber allmählig in Weinsäure übergeht und mit den Alkalien und Erden auflösliche, durch Alkohol fällbare Salze giebt. Diese Säure (Tartralsäure, *acide tartralique*) hat, durch Baryt von anhängender, unzersetzter Weinsäure gereinigt, die Zusammensetzung $C_8 H_{11} O_{11} \frac{1}{2}$ (34 C, 4 H, 62 O). Ihre Salze, welche sich des leichten Uebergangs in weinsaure Salze wegen, schwer darstellen lassen, bestehen aus $C_8 H_8 O_{10}$ und $1\frac{1}{2}$ Atom Basis; das Kalk und Barytsalz noch ausserdem $1\frac{1}{2}$ Atome Wasser. — Erwärmt man die geschmolzene Weinsäure weiter, bis sich die Masse färbt, so hat man eine zweite, ebenfalls nicht krystallisirbare, in Alkohol und Wasser lösliche, aber weniger zerfliessliche Säure, (Tartrelsäure, *acide tartrélique*), welche sich schwer ganz von der vorigen und folgenden trennen lässt. In Berührung mit Wasser geht sie durch die vorige Säure in Weinsäure über. Sie enthält $\frac{1}{2}$ Atom Wasser weniger, als die vorige Säure und auch ihre Salze (von denen die Erdsalze unlöslich sind) enthalten nur 1 Atom Basis auf $C_8 H_8 O_{10}$ Die im Ganzen wenig bestimmten Salze gehen in Wasser ebenfalls in tartralsaure und weinsaure Salze über. — Erhitzt man die Tartrelsäure bei einer nicht über 180° steigenden Temperatur weiter, so bläht sie sich auf und man erhält bei gehöriger Vermeidung zu starker Hitze (welche Zersetzung bedingt) eine unschmelzbare, in Wasser unlösliche Säure, deren Zusammensetzung mit der wasserfreien Weinsäure übereinkommt. Diese wasserfreie Weinsäure, welche man am besten so erhält, dass man die krystallisirte Weinsäure durch rasche Erhitzung in wenig Minuten durch die beiden Zwischenstufen hindurchführt, löst sich in Kalilauge auf, aber die Lösung enthält je nach der verflossenen Zeit, ein tartralsaures, tartrelsaures oder weinsaures Salz. — Merkwürdig ist, dass man die krystallisirte Weinsäure auch durch mässige Erwärmung mit ihrem 3—4fachen Gewichte Schwefelsäure in Tartralsäure und Tartrelsäure überführen kann. — Durch stärkere Erhitzung zersetzt sich die Weinsäure und zerfällt in Brenzweinsäure (oder bei einer nicht über 220° steigenden Temperatur Brenztraubensäure) Kohlensäure und Wasser; Essigsäure, Kohlenwasserstoff und brenzliche Oele treten, wahrscheinlich als secundäre Zersetzungsprodukte, ebenfalls auf. — Salpetersäure verwandelt die Weinsäure in Kohlensäure und Kleesäure; durch Erhitzung mit Braunstein und Schwefelsäure erhält man Ameisensäure; mit Bleihyperoxyd zusammengerieben verglimmt die Weinsäure unter Entwickelung von Kohlensäure und Ameisensäure. — Durch Schwefelsäure in der Kälte geht die Weinsäure in Tartralsäure (an der Auflöslichkeit des Kalksalzes erkennbar) über, in der Hitze tritt Zersetzung ein. — Chlor wirkt nicht ein — Kalium giebt kohlensaures

Kali und Kohle. — Nach Artus geht die Weins. durch Erhitzung mit Kalium oder metall. Eisen in Ameisens. über. — Mit Kalihydrat geschmolzen liefert die Weins. kleesaures, essigsaures Kali und Wasser. — Charakteristisch für die unveränderte Weinsäure ist der in Salmiak auflösliche Niederschlag, welchen Kalkwasser in ihren Lösungen erzeugt (Tartralsäure wird von Kalk nicht, Tartrelsäure syrupartig gefällt). Goldchlorid wird von Weinsäure reducirt. — Bei Gegenwart von Weinsäure werden Eisenoxyd und andere Metalloxyde aus ihren Lösungen durch Ammoniak nicht gefällt.

Es ist kein Zweifel darüber, dass die krystallisirte Weinsäure 11,85 p. C. Wasser enthält und dass die wasserfreie Säure (wie sie nun auch im freien Zustande bekannt ist) aus 36,8 C, 3,0 H und 60,2 O besteht. Atomgewicht 830,71. Man schrieb früher die Formel $C_4 H_4 O_5 + Aq$. Berücksichtigt man aber das Verhalten zu Basen, mit welchen sich die Weinsäure in 2 Verhältnissen verbindet, so ist die Säure $C_8 H_8 O_{10} + 2 Aq$ und gehört zu den zweibasischen Säuren*) Die Modificationen erklären sich dann sehr einfach, wie bei der Phosphorsäure, durch ein Eingehen neuer Mengen der Elemente in das Radikal ohne Veränderung des basischen Wassers; Tartralsäure ist dann $= C_{12} H_{12} O_{13} + 2 Aq$ und Tartrelsäure $C_{16} H_{16} O_{20} + 2 Aq$ In den früher sogenannten neutralen Salzen sind beide Wasserat. durch eine Basis ersetzt, in den sauren nur eins, in den Doppelsalzen beide, aber durch zwei verschiedene Basen.

Hieraus ist die, die Weinsäure characterisirende, Neigung zu Bildung von sauren Salzen und Doppelsalzen erklärlich. Von diesen Salzen sind in Wasser löslich: die neutralen mit Ammoniak, Kali, Natron, Kupferoxyd; die anderen neutralen Salze sind schwer löslich, aber in freier Weinsäure löslich. Schwerlöslich sind ferner die sauren Salze mit Ammoniak, Kali und Natron (namentlich das Kalisalz), daher giebt Weinsäure in Ueberschuss mit Kali und dessen Salzen einen krystallinischen Niederschlag von doppeltweinsaurem Kali, der sich in freiem Kali auflöst. Durch Erhitzung geben diejenigen Salze, deren Basen die Kohlensäure festhalten, kohlensaure Salze. Viele von diesen Salzen sind officinell. Merkwürdig ist das weinsaure Antimonoxydkali; dieses Doppelsalz ist nämlich nach Liebig's neuester Untersuchung bei 250° getrocknet $= C_8 H_4 O_8 + Ka O + Sb_2 O_3$; dennoch kann man nicht annehmen, dass die wasserfreie Weinsäure $= C_8 H_4 O_8$ sei; es scheint also, dass ein Theil des Antimonoxyds durch Wasserstoff reducirt und als Antimonmetall in dem bei 250° getrockneten Brechweinstein vorhanden sei. Bei Auflösung in Wasser wird die Weinsäure reconstituirt. — Die Weinsäure bildet auch mit einigen Säuren z. B. Boraxsäure, Verbindungen, in denen die letzteren die Rolle einer Basis spielen**).

*) Nach Liebig's Hypothese wäre die Säure $C_8 H_8 O_{12} + H_4$.

**) In der Medicin findet sowohl die freie Weinsäure, als das neutrale und saure weinsaure Kali und mehrere mit letzterem erzeugte Doppel-

8) Traubensäure (Paraweinsäure, Vogesensäure, *acid. racemicum s. paratartaricum, acide racemique, paratartarique, racemic acid, vinic acid).*

[Diese, der Weinsäure sehr nahe verwandte Säure, findet sich mit derselben öfters (vielleicht immer) im Traubensafte und dann auch in dem

---

salze Anwendung. Die Mutter aller dieser Präparate ist der Weinstein (*Tartarus*) oder das saure weinsaure Kali. Der rohe Weinstein (*Tartarus crudus*), wie er sich bei der stillen Gährung in den Weinfässern absetzt, bildet krystallinische Rinden, welche ausser dem sauren weinsauren Kali noch Farbstoff, Hefe, sauren weinsauren Kalk u. s. w. enthalten, zuweilen auch Krystalle von neutralem weinsauren Kalk zeigen. Er kommt in dem Handel in der Gestalt, wie er von den Fassdauben gelöst wird. Etwa beigemengter Sand, Thon u. s. w. bleibt bei Auflösung des Weinsteins in Kalilauge zurück. Schon in den Fabriken unterwirft man den Weinstein einer Reinigung und stellt daraus die Weinsteinkrystalle (*Crystalli tartari*) durch Kochen mit Wasser und mehrmahliges Krystallisirenlassen der kochend gesättigten Lösung dar; durch Zusatz von etwas weissem Thone befördert man die Entfärbung und Entfernung des weinsauren Kalkes. Indessen sind diese Krystalle noch keineswegs kalkfrei. Sie sind klein, vierseitig prismatisch, nicht ganz durchsichtig, sehr schwer in Wasser, gar nicht in Alkohol löslich. Sie können mit schwefelsaurem Kali verfälscht sein, auch in Folge unvorsichtiger Bereitung etwas Kupfer enthalten; beides ist nicht schwer zu erkennen. Diejenigen Salztheile, welche sich beim Raffiniren als Salzhäutchen abscheiden und ein feines Pulver darstellen, sind der eigentliche Weinsteinrahm (*Cremor tartari*), doch giebt man jetzt dem chemisch reinen, sauren weinsauren Kali der Officinen diesen Namen. Bei seiner Verbrennung liefert der Weinstein kohlensaures Kali, und zwar ist auf diesem Wege das reinste kohlensaure Kali zu gewinnen. Das so bereitete kohlensaure Kali nannte man sonst *Sal tartari*, Weinsteinsalz (jetzt *Kali carbonicum e tartaro*) und daher kommen denn auch die Namen: *Oleum tartari per deliquium, terra foliata tartari* (essigsaures Kali), *tartarus vitriolatus* (schwefelsaures Kali) u. s. w., obgleich alle diese Präparate keine Weinsäure enthalten. Aus den käuflichen Weinsteinkrystallen bereitet man nun folgende pharmaceutische Präparate: 1) Weinsäure (*Sal essentiale tartari, acidum tartaricum*). Zu Bereitung dieser, welche aber so rein aus den Fabriken bezogen werden kann, dass sie die *Ph. Sax.* gar nicht mehr unter die *Präparanda* rechnet, wird in der *Ph. Bor.* das oben angegebene Verfahren vorgeschrieben. Man erhitzt 1 Th. kohlensauren Kalk (*Conchae praeparatae*) mit 20 Th. Wasser zum Sieden, setzt pulverisirten gereinigten Weinstein zu, so lange Aufbrausen entsteht, lässt den weinsauren Kalk in der Ruhe absetzen, fällt die abge-

Weinstein als saures traubensaures Kali. Um sie darzustellen, sättigt man den Weinstein mit kohlensaurem Natron, lässt das weinsaure Kali-Natron

---

gossene Flüssigkeit mit Chlorcalcium, trocknet den gesammten, wohl abgewaschenen weinsauren Kalk, rührt 16 Th. desselben mit 80 Th. destillirtem Wasser an, setzt 7 Th. Schwefelsäure (vorher mit 14 Th. Wasser verdünnt) zu und digerirt 24 Stunden unter Umrühren. Dann giesst man klar ab, presst und wäscht den Rückstand aus und dampft die Flüssigkeiten zur Krystallisation ab. Die Weinsäure hat die oben angegebenen Eigenschaften. Ein Schwefelsäuregehalt giebt sich schon durch das Feuchtwerden der Krystalle zu erkennen; die Auflösung giebt dann auch mit Barytsalzen den bekannten Niederschlag; indessen wird die Weinsäure schwerlich vollkommen frei von Schwefelsäure sein. Anwesender Kalk verräth sich durch unvollständige Löslichkeit in Alkohol; Verfälschung mit saurem schwefelsaurem Kali, durch den Schwefellebergeschmack des Verkohlungsrückstandes. Metalle werden wie gewöhnlich nachgewiesen; ein Kupfergehalt wird schon durch die grünliche Farbe angedeutet. Die Säure wird angewendet als Reagens auf Kali, zu Limonadenpulver mit Zucker und Citronenöl (s. Citronensäure), mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurer Magnesia zu den Brausepulvern (*pulveres aërophori*), welche beim Auflösen in Wasser Kohlensäure entwickeln u. s. w. 2) Saures weinsaures Kali (Weinsteinrahm, gereinigter Weinstein, *cremor tart.*, *tart. dep.*). Die *Crystalli tartari* werden ausgelesen, mit kaltem Wasser abgewaschen, getrocknet und pulverisirt. Es gilt daher hier dasselbe, wie von den *Crystalli tartari*; das Salz enthält 70 Säure, 25 Kali, 5 Wasser und ist $= \overline{T}\,Ka\,O + \overline{T}a\,Aq$. 3) Neutrales weinsaures Kali (*Kali tartaricum*, *tartarus tartarisatus*). Eine Auflösung von kohlensaurem Kali wird mit Weinstein bis zur Sättigung versetzt, die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, 36 Stunden hingestellt, dann filtrirt und bei gelinder Wärme abgedampft. Man erhält das Salz nur als ein weisses Pulver von mild salzigem, etwas bitterlichem Geschmacke, welches an der Luft etwas feucht wird und sich in Wasser leicht (in 3—4 Th.), in Alkohol schwer (in 240 Th. kochendem) auflöst. Die wässrige Lösung welche sich an der Luft leicht zersetzt, ist schwer zur Krystallisation zu bringen. Wegen der Neigung zu Bildung von saurem weinsaurem Kali darf man das Salz selbst mit den schwächsten Säuren, sogar mit den meisten Salzen nicht verbinden, da sich dadurch Weinstein und freie Weinsäure bildet. Das Salz kann natürlich alle Verunreinigungen des angewendeten Weinsteins und kohlensauren Kali's enthalten und ist letzteres aus der Potasche gewonnen, so wird es, ausser etwas Kalk aus dem Weinstein, auch stets bemerkbare Spuren von schwefelsauren und salzsauren Salzen enthalten. Die vollkommene Abwesenheit dieser Stoffe ist also nicht zu verlangen. Metalle dürfen aber nicht vorhanden sein, auch muss das Salz eine rein weisse Farbe und vollkommene Löslichkeit im Wasser besitzen. 4) Wein-

krystallisiren, entfärbt die Mutterlauge, welche das nicht krystallisirende traubensaure Kali-Natron enthält, durch Kohle, bindet die Säure an Kalk

saures Kali-Natron (Natronweinstein, *tartarus natronatus*, *sal Seignette*). Man erhält dieses Doppelsalz durch Sättigung einer Auflösung von kohlensaurem Natron mit Weinstein (gereinigtem), Filtriren, Krystallisiren und Umkrystallisiren. Es schiesst in grossen, farblosen und vollkommen durchscheinenden Säulen an, welche im Bruche dem Alaun gleichen. Es verwittert ein wenig an der Luft. Von Säuren wird es zersetzt, wie einfach weinsaures Kali. Es löst sich in $2\frac{1}{2}$ Th. kalten Wassers vollständig auf. Es besteht aus 14,3 Kali, 13,3 Natron, 41,3 Weinsäure und 31,3 Wasser ist also $= \overline{T}\,Ka\,O + \overline{T}\,Na\,O + 10\,Aq.$ Von Verunreinigungen kommt Kalk am häufigsten vor, andere Säuren weniger da das kohlensaure Natron meist reiner ist, als das kohlensaure Kali. 5) Weinsaures Kali-Ammoniak (Ammoniakweinstein, *tartarus ammoniatus*, *tart. solubilis ammoniacalis*). Durch Sättigung einer Auflösung von gereinigtem Weinstein mit kohlensaurem Ammoniak und Krystallisation erhält man ein dem vorigen analoges Doppelsalz in farblosen vierseitigen Säulen, welche mit der Zeit etwas undurchsichtig werden und in 2 Th. kalten Wassers löslich sind. An der Luft zersetzen sie sich allmählig unter Ammoniakentwickelung und Bildung von Weinstein. Sie enthalten 21,9 Kali, 7,9 Ammoniak, 61,8 Weinsäure und 8,4 Wasser; sind also $= \overline{T}\,Ka\,O + \overline{T}\,N_2H_6 + 2\,Aq.$ 6) Boraxweinstein (*Tartarus boraxatus*, *Cremor tartari solubilis*). Wenn man 1 Th. Borax in 10 Th. kochendem Wasser löst, in der Flüssigkeit noch 3 Th gereinigten Weinstein auflöst, zur Syrupsdicke eindampft, wieder mit Wasser verdünnt, filtrirt und die Lösung zur Trockne bringt, so erhält man ein sauer schmeckendes, an der Luft stark feucht werdendes, in gleichen Theilen Wasser lösliches Pulver. Dasselbe enthält 20,8 Kali, 4,1 Natron, 61,2 Weinsäure, 10,1 Borsäure und 3,8 Wasser. Es ist wahrscheinlich zu betrachten als Verbindung von weinsaurem Kali, weinsaurem Natron und boraxsaurer Weinsäure. Aus Borsäure und Weinstein bereitet man in Frankreich ein ähnliches, auflöslicheres, aber weniger zerfliessliches Salz, welches nur aus weinsaurem Kali und borsaurer Weinsäure besteht. Kalk enthält das Salz fast stets, daher auch der Absatz, welchen die Lösung desselben beim Stehen an der Luft absetzt, meist neben Weinstein auch weinsauren Kalk enthält. 7) Weinsaures Kali-Eisenoxyd (eisenhaltiger Weinstein, *tartarus ferruginosus*, *martiatus*, *ferratus*, *chalybeatus*). Man fällt aus Eisenchloridlösung durch Aetzkali Eisenoxydhydrat, wäscht dieses aus, kocht es mit Weinstein und Wasser ein, zieht die Masse durch Wasser aus, filtrirt und verdampft zur Trockne. Man erhält ein dunkelgrünliches, sehr zerfliessliches und in Wasser leicht lösliches Salz, welches 31,3 Kali, 13,0 Eisenoxyd und 55,7 Weinsäure enthält, also $= 4\,\overline{T}\,Ka\,O + \overline{T}\,Fe_2O_3$ ist. Durch Säuren wird es zersetzt unter Bildung eines schwärzlichen Niederschlags von basisch weinsaurem Eisenoxyd. In unreiner Gestalt ist dieses Salz

oder Bleioxyd, zersetzt den Niederschlag und scheidet dann die Traubensäure durch Krystallisation von der später krystallisirenden Weinsäure.

Die Säure krystallisirt in klaren, schiefen rhombischen Prismen, welche sich nur in $5\frac{3}{4}$ Theilen kaltem Wasser auflösen, an der Luft verwittern, in-

auch enthalten in den Stahlkugeln (*Globuli tartari ferruginosi*, *globuli ferrati s. martiales*), welche man durch Digestion von 1 Th. Eisenfeile mit 4 Th. rohem Weinstein und etwas Wasser und Formen der entstandenen schwarzen, harzigen Masse in Kugeln darstellt. Diese Kugeln sollen kein Eisenoxyd in freiem Zustande enthalten und sich in Wasser fast völlig auflösen. Ihrer Bereitung nach enthalten sie alle Verunreinigungen des Weinsteins; wegen Anwendung von Eisenfeile auch etwas Kupfer; die schwarze Farbe rührt zum Theil vom Gerbstoffgehalte des rohen Weinsteins her. 8) Weinsaures Kali-Antimonoxyd (Brechweinstein, *tartarus emeticus s. stibiatus*). Dieses wichtigste der weinsauren Salze wird bereitet, indem man entweder graues Antimonoxyd mit gleichen Theilen gereinigtem Weinstein und Wasser in allmählig bis zum Kochen steigender Wärme digerirt, die Flüssigkeit mit heissem Wasser verdünnt, filtrirt, zur Krystallisation bringt (*Ph. Bor.*); oder indem man *Antimon. crud.* und Salpeter mit kochendem Wasser, dem Schwefelsäure zugesetzt ist, vermischt, zur Trockniss einkocht, die Masse mit Wasser aussüsst und den ausgesüssten Rückstand mit gereinigtem Weinstein und etwas Wasser bei 60—70° sechs Stunden lang digerirt, worauf man mehr kochendes Wasser zusetzt, $\frac{1}{4}$ Stunde kocht, heiss filtrirt und durch Erkalten krystallisiren lässt (*Ph. Sax.*). Letztere Vorschrift rührt von Pfaff her. In beiden Fällen werden die erhaltenen Krystalle in 15 Theilen Wasser gelöst, der ungelöste weinsaure Kalk abfiltrirt, und die Lösung nochmals zur Krystallisation gebracht. In den so bereiteten Brechweinstein geht kein Arsen aus dem Antimon über. Er bildet farblose, glänzende, meist gestreifte, oktoedrische Krystalle, welche an der Luft undurchsichtig werden, sich in 14 Th. kaltem und nicht ganz 2 Th. kochendem Wasser auflösen und einen metallischen Nachgeschmack haben. Die Auflösung reagirt sauer. Aus dieser Salze wird das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas vollständig, durch Alkalien unvollständig ausgeschieden. Säuren zersetzen es unter Ausscheidung eines basischen Antimonoxydsalzes; Essigsäure trübt jedoch die Auflösung nicht. Der Brechweinstein enthält 43 p C. Antimonoxyd und man hielt ihn früher für analog mit dem weinsauren Eisenoxydkali zusammengesetzt. Oben ist jedoch angegeben, wie man sich nach Liebig's neuesten Versuchen seine Constitution zu denken hat. Der Brechweinstein wird als Pulver aufbewahrt; dieses Pulver muss rein weiss sein, an der Luft ganz trocken bleiben, sich in Wasser ohne Rückstand lösen und die mit Essigsäure angesäuerte Lösung darf sich mit Blutlaugensalz nicht blaufärben. — Ueber den Brechweinstein als Gift und seine Nachweisung kann hier nicht geredet werden, da dabei hauptsächlich das Antimon in Frage kommt.

Anm. des Uebers.

dem sie die Hälfte ihres Wassers abgeben und dann ganz gleiche Zusammensetzung wie die krystallisirte Weinsäure zeigen. Uebrigens verhält sich die Traubensäure ganz wie Weinsäure, selbst durch Schmelzung giebt sie, nachdem sie einmal die Hälfte ihres Wassers verloren und sich in eine ganz wie Weins. auf Kalk reagirende Säure (nach ARTUS wirklich Weins.) verändert hat, genau dieselben Produkte, wie Weinsäure; welche man daher wohl kaum *acide paratartralique* und *paratartrelique* nennen darf, da in der That völlige Identität Statt zu finden scheint. Vielleicht findet bei der trocknen Destillation ein Unterschied Statt, indem die Traubensäure zwar auch Brenztraubensäure und Brenzweinsäure liefert, aber erstere in grösserer Menge; weiterhin erscheinen auch mehrere gefärbte, zum Theil saure Produkte; indessen scheint BERZELIUS bei seiner Beschreibung der Destillationsprodukte Weinsäure und verwitterte Traubensäure gleich zu setzen. In der Zusammensetzung unterscheiden sich, wie gesagt, krystallisirte Traubens. und krystallisirte Weins. nur durch 1 At. Wasser, welches die erstere mehr enthält. Zwischen den wasserfreien Säuren und den Salzen beider ist kein Unterschied der Zusammensetzung.]

Dennoch unterscheidet sich nicht allein die freie Traubensäure durch die oben angegebenen Eigenschaften von der Weinsäure, auch die Salze zeigen in Auflöslichkeit und Krystallisationsform trotz der gleichen Zusammensetzung Unterschiede. Die wesentlichsten Unterschiede sind folgende: das doppelt traubensaure Kali ist in Wasser löslicher, als das entsprechende weinsaure Salz. Traubensaures Kali-Natron krystallisirt nicht. Traubensaurer Kalk ist in Salmiak unauflöslich, daher wird eine Auflösung von traubensaurem Kalk in Salzsäure durch Ammoniak sogleich krystallinisch gefällt und der durch Kalkwasser in Traubensäure entstehende Niederschlag von Salmiak nicht aufgelöst. Gypslösung wird nicht von Weinsäure, aber nach einiger Zeit von Traubensäure gefällt. Auch Chlorcalcium wird von Traubensäure unmittelbar niedergeschlagen. Traubensaures Antimonoxydkali krystallisirt in vierseitigen Prismen und enthält 1 Atom Wasser weniger, als Brechweinstein*).

9) Brenzweinsäure *(acidum pyrotartaricum, acide pyrotartarique, pyrotartaric acid)* $p\overline{T}$.

und

10) Brenztraubensäure *(acidum pyruvicum, acide pyruvique, pyruvic acid)* $p\overline{U}$.

Wir fassen diese Säuren zusammen, wegen ihrer gleichzeitigen Entstehung bei trockner Destillation der Weinsäure und verwitterten Trauben-

*) Man würde wohl in den meisten Fällen die Traubensäure und ihre Salze ganz wie die Weinsäurepräparate benutzen können, doch ist es bis jetzt nicht geschehen. Anm. des Uebers.

säure. Manche saure weinsaure Salze geben sie auch in geringer Menge; roher Weinstein nicht*). Durch Erhitzung auf 175—190° zersetzt sich die Weinsäure sehr langsam und scheint dann nur Wasser, Kohlensäure und Brenzweinsäure zu geben. Destillirt man mit der gehörigen Vorsicht bei 200°, so bildet sich auch Brenztraubensäure und mannichfaltige Zersetzungsprodukte, von denen namentlich Essigsäure und harzartige Stoffe in das Destillat übergehen, während ein schwarzer Rückstand bleibt, in welchem unter anderen mehrere verschieden gefärbte nicht näher untersuchte, schwache Säuren enthalten sind. Brandöl enthält das bei 200—210° erhaltene Destillat nicht, auch keine Ameisensäure, aber wahrscheinlich ausser den erwähnten Säuren noch Holzgeist. Destillirt man nun dieses Destillat nochmals im Wasserbade, bis der Rückstand Syrupsdicke hat, so gehen nur die Essigsäure und Brenztraubensäure über, während die Brenzweinsäure zurückbleibt. Letztere krystallisirt dann durch Erkältung des Syrups und wird durch Auspressen zwischen Fliesspapier, Wiederauflösen, Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren gereinigt. Die Brenztraubensäure dagegen fällt man durch Sättigung des Destillats mit feuchtem kohlensauren Bleioxyd. Das nach 24 Stunden vollständig abgesetzte Bleisalz wird in Wasser zertheilt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und die abfiltrirte Lösung in *Vacuo* neben Schwefelsäure verdunstet.

Die Brenzweinsäure bildet geruchlose, sehr sauer schmeckende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 100° schmelzende, bei 180° siedende, aber sich auch fast gleichzeitig schon z. Th. zersetzende Krystalle. Sie wird von kalter Salpetersäure und Schwefelsäure nicht angegriffen, von heisser Salpetersäure unter Bildung von Blausäure zersetzt.

Die Brenztraubensäure ist unkrystallisirbar, bildet nur einen zähen Syrup, welcher sich in der Hitze so leicht zersetzt, dass man ihn nicht ohne Hinterlassung eines gefärbten Rückstandes destilliren kann. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Weingeist und riecht beim Erwärmen wie Salzsäure. Sie reducirt Goldchlorid, aber Platinchlorid nicht.

Die krystallisirte Brenzweinsäure enthält 1 Atom Wasser; die Säure der Salze besteht aus 53,2 C, 5,2 H, 51,6 O und ist $= C_5 H_6 O_3$. Die Brenztraubensäure in ihren wasserfreien Salzen ist hiervon um die Elemente eines Atoms Kohlensäure verschieden, nämlich $= C_6 H_6 O_5$. Man kann sich beide Säuren entstanden denken aus der Weinsäure ($C_8 H_8 O_{10}$) durch Verlust von 1 Atom Wasser und resp. 2 oder 3 Atomen Kohlensäure. Bei Destillation der Weinsäure wird auch Kohlensäure entwickelt. Was das Verhalten zu Basen anlangt, so fällt die Brenzweinsäure Kalk-, Baryt- und

*) Nämlich nach Berzelius; andere behaupten das Gegentheil. Siehe die folgende Anmerkung. Anm. des Uebers.

Strontianwasser, Kalk-, Baryt- und Strontiansalze, neutrale Bleisalze, Quecksilbersalze, Eisenoxyd-, Zink-, Kupfer- und Mangansalze nicht, dagegen basisch essigsaures Blei weiss (sowohl im Ueberschusse der Säure als des Bleisalzes löslich). Das Kalisalz ist zerfliesslich und giebt mit mehr Säure kein schwerlösliches saures Salz; es fällt salpetersaures Quecksilberoxydul weiss, schwefelsaures Eisenoxyd gelb, schwefelsaures Kupferoxyd grün, neutrales essigsaures Blei gleich nicht, aber nach längerem Stehen weiss.

Die brenztraubensauren Salze haben das charakteristische, dass sie sämmtlich in einer krystallisirten und einer gummiartigen Modification existiren. Erstere kann nur in der Kälte erhalten werden; bei Anwendung von Wärme erhält man die zweite. In der Hitze werden diese Salze bald gelb, geben Brenztraubensäure und Essigsäure aus und hinterlassen eine schwarze Masse. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich; mit Zink, Eisen, Mangan, Nikel, Kobalt, Silber hat man sehr wenig auflösliche, mit Thonerde und Bleioxyd unlösliche Salze. Das Silbersalz ist schneeweiss. Charakteristisch ist die feuerrothe Färbung, welche die Auflösungen brenztraubensaurer Salze annehmen, wenn man einen kleinen Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul hineinbringt *).

11) Zuckersäure (Hydroxalsäure, *acidum saccharicum s. hydroxalicum*, *acide oxalhydrique*, *saccharique*, *oxalhydric acid*). Sa.

[Es ist schon erwähnt worden, dass Scheele die bei Behandlung von Zucker, Gummi und Stärkmehl mit verdünnter Salpetersäure neben der Kleesäure entstehende Säure fälschlich für Aepfelsäure hielt. Guerin Varry nannte die in ihrer Eigenthümlichkeit erkannte Säure in Folge einer unrichtigen Vorstellung von ihrer Zusammensetzung Hydroxalsäure (*acide oxal-*

*) Die durch trockene Destillation des Weinsteins und Reinigung des Destillats durch öftere Filtration von empyreumatischem Oele erhaltene Flüssigkeit ist als *Spiritus tartari foetidus*, (*liquor pyrotartaricus s. tartari empyreumaticus*, brenzliche Weinsteinflüssigkeit) officinell. Sie ist klar, rothbraun, von einem spec. Gew. = 0,995—1,005. Sie schmeckt und riecht brenzlich und giebt bei vorsichtiger Verdunstung Blättchen, welche in stärkerer Hitze völlig verschwinden, in Wasser auflöslich sind. Die *Ph. Sax.* lässt die rohe Flüssigkeit durch nochmalige Rectification farblos herstellen, als *liquor tartari empyreumaticus rectificatus*. Ausser der Brenzweinsäure, deren Anwesenheit in diesem Destillate wohl aus dem krystallinischen Abdampfungsrückstande hervorgeht, sind noch Essigsäure und empyreumatische Stoffe vorhanden. Etwa untergeschobener Holzessig wird keinen krystallinischen Rückstand geben. Anm. d. Uebers.

hydrique). Später hielt Erdmann die Säure in Folge eines Irrthums für identisch mit der geschmolzenen Weinsäure (s. d); Hess schrieb ihr eine gleiche Zusammensetzung mit der wasserfreien Schleimsäure zu. Neuerdings scheint durch Thaulow die wahre Natur derselben ermittelt worden zu sein, wenigstens ist gewiss, dass geschmolzene Weinsäure und Zuckersäure verschieden sind und dass letztere nie in Weinsäure übergeht.]

Guerin Varry stellte seine Hydroxalsäure dar, indem er *Gummi arabicum* mit 2 Theilen Salpetersäure und 1 Theil Wasser in einem Destillationsapparate mässig erwärmte bis die Auflösung vollständig und eine etwa eintretende Entwickelung von salpetriger Säure vorüber war. Darauf wurde 1 Stunde lang gekocht, das Produkt mit Wasser verdünnt, durch Ammoniak gesättigt, die Kleesäure durch salpetersauren Kalk ausgefällt, darauf aus der filtrirten Flüssigkeit die Hydroxalsäure durch essigsaures Blei niedergeschlagen, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die unreine Säure wurde wieder mit Ammoniak gesättigt, mit Thierkohle behandelt, durch Bleizucker gefällt und mittelst Schwefelwasserstoff ausgeschieden, worauf man sie zur Syrupsconsistenz verdampfte und im *Vacuo* neben Schwefelsäure trocknete.

[Aehnlich verfuhr Erdmann, nur dass er die saure Flüssigkeit nach der Sättigung mit Ammoniak und Ausfällung der Kleesäure durch Alkohol fällte, den Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak digerirte, in Wasser löste und dann mit Bleizucker fällte. Die völlige Reinigung der Säure gelang ihm nicht durch Thierkohle, sondern nur durch öftere Bindung der Säure an Bleioxyd, Zersetzung durch Schwefelwasserstoff und Digestion der Flüssigkeit mit dem frisch gefällten Schwefelblei. Die erhaltene Säure sättigte Erdmann, weil er annehm, dass sie, nach Massgabe der Dauer der Operationen, mehr oder weniger Weinsäure enthalte, nochmals mit Ammoniak, fällte durch salpetersauren Kalk, filtrirte, schlug die filtrirte Flüssigkeit durch Bleizucker nieder, zersetzte den Niederschlag wie oben und dampfte endlich die Lösung im *Vacuo* ab. Die verdünnte Lösung der so dargestellten Säure wird durch Chlorcalcium und Ammoniak nicht gefällt.

Thaulow zersetzte die durch Kochen von Zucker mit Salpetersäure erhaltene Flüssigkeit vollständig mit kohlensaurem Kalk, filtrirte, fällte die Lösung durch Bleizucker, wusch den Niederschlag aus, zersetzte ihn durch Schwefelwasserstoff, kochte die ausgeschiedene wässerige Säure mit Kaliüberschuss, filtrirte, sättigte den Kaliüberschuss durch Essigsäure, fällte wieder durch Bleizucker, zersetzte den Niederschlag wie oben und concentrirte die Säure durch Abdampfen.]

Die Zuckersäure krystallisirt nicht, schmeckt angenehm sauer, wird an der Luft feucht und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht auf, wird durch Erhitzen mit Salpetersäure in Kleesäure, Kohlensäure und Wasser, durch Braunstein und Schwefelsäure in Ameisensäure, Kohlensäure und

Wasser zerlegt. Sie giebt mit Barytwasser und Kalkwasser weisse Niederschläge, die sich im Ueberschuss der Säure auflösen, Kalk- und Barytsalze fällt sie jedoch nicht. Mit Kali giebt sie ein saures, in vierseitigen Prismen krystallisirendes, schwerlösliches Salz, welches von Erdmann mit Weinstein verwechselt wurde. Salpetersaure Silberlösung fällt die freie Säure nicht, beim Erhitzen findet aber Reduction Statt. An der Luft hält sich die concentrirte Lösung der Säure gut, besonders in Berührung mit etwas Salpetersäure; die verdünnte zersetzt sich — aber bildet keine Weinsäurekrystalle. Auch die Auflösungen der zuckersauren Salze gehen nicht in weinsaure Salze über, zu welcher Vermuthung nur der Umstand Anlass gegeben hat, dass die mit Kali nicht ganz gesättigte Lösung der Säure nach einigen Tagen Krystalle von saurem zuckersaurem Kali absetzte. Auch mit Ammoniak giebt die Säure ein analoges krystallisirbares saures Salz.

[Hiernach ist es erklärlich, wie man die freie Säure mit der geschmolzenen Weinsäure verwechseln (obgleich letztere Kalkwasser nicht fällt) und annehmen konnte, dass sie, wie diese in Weinsäure übergehe. Durch Thaulow ist nun auch nachgewiesen, wie Erdmann das zuckersaure Bleioxyd wie weinsaures Bleioxyd und Hess die Säure des zuckersauren Kali's und des daraus dargestellten Bleisalzes wie wasserfreie Schleimsäure zusammengesetzt finden konnte. Die Säure ist nämlich $= C_{12} H_{10} O_{11} + 5$ Aq (dem einen Hydrate der Citronensäure isomerisch) und alle 5 Wasseratome sind basisch — daher die Säure 5 Reihen von Salzen mit 1—5 At. fixer Basis geben kann; es ist also

das saure Kalisalz $= C_{12} H_{18} O_{15} + KO$ oder $C_{12} H_{10} O_{11} + KO + 4$ Aq

das Ammoniaksalz $= C_{12} H_{18} O_{15} + N_2 H_6 + Aq$

das Zinksalz $= C_{12} H_{16} O_{14} + 2 ZnO$ oder $C_{12} H_{10} O_{11} + 2 ZnO + 3$ Aq

die drei Bleisalze
$= C_{12} H_{16} O_{14} + 2 PbO$ oder $C_{12} H_{10} O_{11} + 2 PbO + 3$ Aq
$= C_{12} H_{14} O_{13} + 3 PbO$ oder $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 PbO + 2$ Aq
$= C_{12} H_{10} O_{11} + 5 PbO$ oder $C_{12} H_{10} O_{11} + 5 PbO$.

Hiernach kommt freilich die Säure des 2atomigen Bleisalzes, was Hess analysirte mit der wasserfreien Schleimsäure ($C_6 H_8 O_7$) überein und das 3atomige Bleisalz zeigt eine dem weinsauren Bleioxyd sehr ähnliche Zusammensetzung.

Nach einer neueren Bemerkung von Erdmann scheinen hierdurch wohl alle Zweifel über die von Hess und Thaulow untersuchte Säure jenes schwerlöslichen, von Erdmann früher für Weinstein gehaltenen Kalisalzes (welche auch offenbar Guerin's Hydroxals. ist) gelöst zu sein, dagegen wäre in der von jenem Salze befreiten Flüssigkeit noch eine Säure enthalten, und diese war es, welche Erdmann untersuchte. Bei nochmaliger Revision wird sich ergeben, ob diese letztere Säure vielleicht doch Metaweinsäure ist.]

12) Schleimsäure (Milchzuckersäure, *acidum mucicum, acide mucique, mucic acid)* $\overline{\text{Mu}}$.

und

13) Paraschleimsäure (Schleimsäure, *acidum paramucicum, acide paramucique, paramucic acid).*

[Man erhält die Schleimsäure durch Behandlung von 1 Th. Gummi arabicum mit 2 Th. Salpetersäure oder von 1 Th. Milchzucker mit 6 Th. Salpetersäure, neben Oxalsäure und Zuckersäure. Sie fällt beim Erkalten der Flüssigkeit als weisses Pulver aus, welches sich mit kaltem Wasser auswaschen lässt. Durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure, Auflösen in kochendem Wasser und Erkaltenlassen der filtrirten Lösung reinigt man sie von anhängendem Kalk. Die Säure bildet ein weisses, krystallinisches, schwach sauer schmeckendes, in kaltem Wasser fast gar nicht, aber in 60 Th. kochendem Wasser lösliches, in Alkohol unlösliches Pulver, welches in der Hitze unter Bildung von Brenzschleimsäure zersetzt wird. Dampft man die kochend gesättigte wässrige Lösung schnell ab, so verwandelt sich die Schleimsäure in eine isomerische Modification, Paraschleimsäure, welche sich in Wasser weit leichter löst, auch in Alkohol auflöslich ist und aus dieser Lösung in quadratischen Blättern krystallisirt. Durch langsames Erkalten der kochend gesättigten Lösung geht die Paraschleimsäure wieder in Schleimsäure über. In der Hitze giebt die Paraschleimsäure ebenfalls Brenzschleimsäure.

In der Zusammensetzung kommen beide Modificationen überein, sie bestehen nämlich aus 34,7 C, 4,7 H, 60,6 O. Sowohl die freie Säure, als die Säure der meisten Salze zeigt diese Zusammensetzung. Indessen hat sich durch Analysen des Schleimsäure-Aethers und des Silbersalzes ergeben, dass diese Säure noch 1 Atom Wasser enthält, also $C_6 H_8 O_7 + Aq$ ist, während die wasserfreie Schleimsäure die Zusammensetzung $C_6 H_8 O_7$ und das Atomgewicht 1208,546 hat.]

Die schleimsauren Salze sind im Allgemeinen sehr schwerlöslich; aus ihren wässrigen Lösungen fällen andre Säuren die Schleimsäure aus. Die paraschleimsauren Salze sind, mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, leichtlöslicher, ihre siedendheiss gesättigten Lösungen setzen aber bei langsamem Erkalten schleimsaure Salze ab. Wenn man daher Paraschleimsäure in der Wärme mit Natron sättigt und erkalten lässt, so erhält man schleimsaures Natron. Ammoniak giebt mit einer heiss gesättigten Lösung von Paraschleimsäure sogleich krystallinische Blättchen — während man mit Schleimsäure unter gleichen Umständen solche erst beim Erkalten erhält. Salpetersaure

Quecksilberoxydul wird von Schleimsäure sogleich weiss und reichlich gefällt, Paraschleimsäure giebt erst nach einiger Zeit einen körnig-pulvrigen Niederschlag. Salpetersaures Silber giebt mit Schleimsäure sogleich einen schleimigen, mit Paraschleimsäure nur langsam einen käsigen Niederschlag.

14) Brenzschleimsäure (*acidum pyromucicum*, *acide pyromucique*, *pyromucic acid*) $\overline{pMu}$.

[Beide Modificationen der Schleimsäure geben bei der trocknen Destillation ein saures braunes Destillat, und ein krystallinisches Sublimat; man löst letzteres in ersterem auf, filtrirt, dampft ab und reinigt die erhaltne Brenzschleimsäure durch Destillation bei nicht über 141° und Umkrystallisiren. Die erhaltne Säure beträgt nur circa 6 p. C. der angewendeten Schleimsäure.

Die Säure bildet farb- und geruchlose Nadeln von scharf saurem Geschmacke, welche bei 130° schmelzen und bald darauf unverändert zu Tropfen sublimiren, welche in der Kälte krystallinisch erstarren. Sie löst sich in 26 Th. kaltem, 4 Th. heissem Wasser, auch in Alkohol. Aus der heissen wässrigen Lösung schiesst sie beim Erkalten in Blättchen an. Von Salpetersäure wird sie nicht verändert.

Die freie Säure enthält 1 Atom Wasser ($C_{10} H_8 O_6$ das Doppelte der wasserfreien Brenzcitronensäure); die Säure des Silbersalzes besteht aus 59,8 C, 3,1 H, 38,1 O und ist $= C_{10} H_6 O_5$.

Die wenig bestimmt charakterisirten Salze geben bei 130 — 140° ein Sublimat von Brenzschleimsäure, welches sich von der Bernsteinsäure und Benzoësäure durch Geschmack und verschiedene Löslichkeit in Wasser unterscheidet. Die alkalischen Salze sind leichtlöslich, und krystallisiren schwierig. Die Erdsalze sind schwerlöslich, in Alkohol unlöslich und krystallisiren in Nadeln. Charakteristisch ist das neutrale Bleisalz, welches in Wasser löslich ist und sich beim Verdampfen in ölartigen Tropfen absetzt, die in der Kälte zu einer weissen undurchsichtigen Masse erstarren.

15) Mekonsäure (Opiumsäure, Mohnsäure, *acidum meconicum*, *acide meconique*, *meconic acid*) $\overline{Me}$.

Diese Säure kommt nur vor im Opium an Morphin gebunden; künstlich wird sie nicht gebildet. Man stellt sie am besten nach Robertson und Gregory dar, wenn man Opium mit kaltem schwefelsäurehaltigem Wasser auszieht, den Auszug mit Chlorcalcium fällt, den Niederschlag (schwefels. und mekons. Kalk) mit Wasser und zuletzt mit kochendem Alkohol auswäscht, mit seinem zehnfachen Gewichte Wasser mischt, auf 90° erwärmt

und allmählig unter Umschütteln mit so viel Salzsäure versetzt, dass sich der mekonsaure Kalk (indem er sich in ein auflösliches saures Salz verwandelt) auflöst. Man filtrirt die heisse Flüssigkeit und lässt in der Kälte den doppelt mekonsauren Kalk anschiessen. Die Krystalle werden ausgepresst, in heissem Wasser gelöst und durch Salzsäure bei einer Temperatur von 90° zersetzt. Beim Erkalten setzen sich Krystalle von Mekonsäure ab, welche durch mehrmalige Wiederholung dieser Behandlung oder durch Schlämmen von dem damit noch vermengten doppelmekonsauren Kalke getrennt werden. Man bindet dann die Säure an Kali, löst das Salz in heissem Wasser, lässt es erkalten, presst das entstehende Magma aus, löst es wieder auf und krystallisirt von Neuem, worauf man endlich die reine Säure durch Salzsäure abermals abscheidet. Kohle, so wie eine über 90° steigende Temperatur sind bei der Darstellung zu vermeiden.

Die Mekonsäure krystallisirt aus der wässrigen Lösung in weissen, glänzenden, durchsichtigen Schuppen, welche sich in 4 Th. kochendem Wasser auflösen, von Schwefelsäure und Salzsäure in der Kälte nicht angegriffen, von Salpetersäure aber in Kleesäure und Kohlensäure zersetzt werden. Die wässrige Lösung färbt sich durch längeres Kochen unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Komensäure gelb; beim Erkalten fällt diese Säure nieder. Noch besser und ohne andre Nebenprodukte als Kohlensäure erhält man die Komensäure, wenn man Mekonsäure oder auch ein mekonsaures Salz mit Salzsäure kocht — wobei die Salzsäure nur durch Contakt wirkt. In der Wärme (nicht über 200°) giebt die krystallisirte Mekonsäure erst ihre beiden Wasseratome ab, dann aber auch Kohlensäure und verwandelt sich in Komensäure, indem sie undurchsichtig und weiss wird. In stärkerer Hitze, etwa 250°, dagegen zersetzt sie sich noch mehr und giebt zuerst ein Destillat, welches Brenzmekonsäure und etwas Essigsäure enthält, während Kohlensäure entwickelt wird; später erscheint ein erstarrendes Oel und neben der Kohlensäure etwas Kohlenwasserstoffgas; zuletzt ein federförmiges Sublimat von sauren Eigenschaften, welches noch nicht näher untersucht ist, [aber nach Robiquet die Eisenoxydsalze roth färbt (wie Brenztraubensäure)]. Berzelius schlägt für diese letztere Säure den Namen Brenzkomensäure vor.

[Die bei 100° getrocknete Mekonsäure besteht nach Liebig aus 42,3 C, 2,0 H, 55,7 O und ist $= C_{14} H_8 O_{14}$; die Analysen der Salze zeigten, dass man die Säure als $C_{14} H_2 O_{11} + 3$ Aq (oder nach der Hypothese $= C_{14} H_2 O_{14} + H_6$), nämlich als eine dreibasische Säure betrachten müsse.]

Mit Basen giebt die Mekonsäure drei verschiedene Reihen von Salzen mit 1, 2 und 3 Atomen fixer Basis. Im Allgemeinen sind die mekonsauren Salze schwerlöslich und zwar, was die Alkalien anlangt, die 1 atomigen am schwersten, daher sich bei unvollständiger Sättigung mit Kali zuerst ein Nie-

derschlag bildet, der sich aber bei fortgesetztem Kalizusatz wieder auflöst. Aehnlich mit Ammoniak. Dagegen sind die Erdsalze mit 1 Atom Basis löslicher, als die mit 2 At. [Fällt man Mekonsäurelösung unmittelbar mit salpetersaurem Silber, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher sich bei 120° trocknen lässt und dann 2 Atome Silberoxyd enthält. Durch Kochen mit Wasser wird er gelb und kommt dann mit dem gelben Silber-Salze überein, welches man durch Fällung der mit Ammoniak gesättigten Mekonsäure mittelst salpetersaurem Silber erhält. Das gelbe Salz, bei 120° getrocknet, enthält 3 Atome Silberoxyd. Das gelbe Salz verpufft beim Erhitzen, das weisse nicht. Durch Erwärmung mit wenig Salpetersäure giebt mekonsaures Silberoxyd Cyansilber, mit mehr Salpetersäure erhält man nur kleesaures Silberoxyd.] — Die meisten mekonsauren Salze sind auch in Alkohol unlöslich — essigsaures Natron giebt daher mit Opiumtinctur einen Niederschlag von mekonsaurem Natron. — Charakteristisch für die Mekonsäure ist die rothe Färbung, welche sie und ihre Salze den Eisenoxydsalzen, aber nicht den Eisenoxydulsalzen ertheilen.

16) Komensäure (Metamekons., Paramekons., *acid. comenicum etc., acide comenique etc., comenic acid etc.).*

Diese früher mit der Mekonsäure für isomerisch gehaltene Säure wird auf die oben angegebene Weise gebildet. Am besten erhält man sie durch Kochen einer Auflösung von mekonsaurem Kali oder Kalk mit Salzsäure. Die Komensäure fällt so fast rein nieder und kann durch Behandlung mit Kohle vollends entfärbt werden. Sie bildet körnige, harte Krystalle, welche sich in 16 Th. kochendem Wasser auflösen, von Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt, von Salzsäure und Schwefelsäure in der Kälte nicht verändert werden und bei trockner Destillation Brenzmekonsäure, Wasser, Kohlensäure und andre Zersetzungsprodukte liefern.

[Die Säure, bei 100° getrocknet, besteht aus 46,6 C, 2,5 H, 50,9 O. Nach Liebig's Untersuchung der beiden Silbersalze, welche sie unter gleichen Umständen, wie die Mekonsäure liefert und von dem eins 2, das andre 1 Atom Silberoxyd enthält, ist sie eine zweibasische Säure $= C_{12} H_4 O_8 + 2$ Äq (oder $C_{12} H_4 O_{10} + H_4$). Sie entsteht also aus Mekonsäure, indem 2 Atome Kohlensäure abgegeben werden und 1 Atom des basischen Wassers in das Radikal eintritt.]

Die komensauren Salze sind sehr schwer löslich. Auf Eisenoxydsalze reagiren sie und die Komensäure wie die Mekonsäure.

17) Brenzmekonsäure *(acidum pyromeconicum, acide pyromeconique, pyromeconic acid).*

[Die Brenzmekonsäure ist namentlich in den ersten Portionen des bei trockner Destillation der Mekonsäure erhaltenen Destillates enthalten. Sie erstarrt beim Erkalten und wird durch Auspressen zwischen Fliesspapier, Sublimiren und Umkrystallisiren gereinigt.]

Die Säure bildet farblose Nadeln und Tafeln von stechend saurem Geschmack, welche bei 120° schmelzen, sich ohne Rückstand verflüchtigen lassen, in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Die krystallisirte Säure besteht nach Robiquet aus 52,7 C, 3,6 H, 43,7 O; die Säure der Salze aus 58,7 C, 2,9 H, 38,4 O. [Die freie Säure ist also $= C_{10} H_6 O_5 + Aq$, und einbasich. Sie entsteht auf ganz gleiche Art aus der Komensäure, wie diese aus der Mekonsäure.

Mit Basen giebt die Brenzmekonsäure nur einerlei Salze, welche im Allgemeinen leichtlöslich sind. Das in Wasser unlösliche brenzmekonsaure Bleioxyd löst sich in freier Essigsäure, daher die Säure Bleizuckerlösung nicht fällt.] Gegen Eisenoxydsalze findet dieselbe Reaction Statt, wie bei den vorigen Säuren.

18) Chinasäure *(acidum kinicum s. cinchonicum, acide kinique, kinic acid)* $\overline{K}$.

[Diese Säure findet sich (an Kalk gebunden) in der Chinarinde, nach Berzelius auch im Splinte der Tannen und wahrscheinlich der meisten Bäume. Sie wurde zuerst von Hoffmann, nicht von Vauquelin, als eigenthümlich erkannt. Man macerirt, um sie darzustellen, die Chinarinde mit kaltem Wasser, giesst die Flüssigkeit ab, fällt das rohe Chinin durch Kalkmilch, filtrirt, dampft ein, lässt den chinasauren Kalk sich in der Kälte krystallinisch ausscheiden und reinigt ihn durch Auspressen und Umkrystallisiren. $6\frac{1}{2}$ Th. dieses Salzes werden mit 1 Th. vorher verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Abscheidung des schwefelsauren Kalks durch Zusatz von Alkohol, welchen Bauer mit Unrecht für schädlich hielt, befördert und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht. Nach Oenicke lässt sich der aus dem wässrigen Chinaextracte freiwillig ausscheidende chinasaure Kalk recht gut zu Darstellung der Säure benutzen.

Die Säure krystallisirt in kleinen, durchsichtigen, rhombischen Krystallen von stark saurem Geschmack, welche sich in $2\frac{1}{2}$ Th. kalten Wassers, auch in Weingeist lösen, an der Luft unveränderlich sind, mit Salpetersäure Kleesäure und bei der trocknen Destillation neben andern Produkten Brenzchinasäure und einen kohligen Rückstand geben. Bei 155° schmilzt die Säure, indem sie 5 p. C. Wasser verliert. Durch Erhitzung mit etwa 4

Theilen Braunstein, 1 Th. Schwefelsäure und ½ Th. Wasser entwickeln sich nach Woskresensky aus der Chinasäure Dämpfe, welche sich zu feinen goldgelben Nadeln condensiren. Diese Nadeln sind eine eigenthümliche Substanz, Chinoyl, welche sich durch Sublimation reinigen lässt. Ihre Dämpfe riechen durchdringend und reizen zu Thränen. Sie schmilzt bei 100°, löst sich in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leichter. Sie giebt mit Chlor eine blassgelbe, flüchtige, in Berührung mit Ammoniak smaragdgrün werdende Verbindung. Ihre Auflösung wird durch Alkalizusatz schwarzbraun und beim Abdampfen erhält man eine schwarze Masse, deren Lösung in kochendem Wasser von Säuren und metallischen Basen braun gefällt wird. Das Chinoyl besteht aus 67,3 C, 3,7 H, 29,0 O, also C, H und O in dem Verhältnisse der Atome 3 : 2 : 1.

Ueber die wahre Zusammensetzung der Chinasäure ist man lange in Zweifel gewesen, da sie sich mit Basen in verschiedenen Verhältnissen verbindet. Nach den neusten Untersuchungen von Woskresensky und Liebig besteht die krystallisirte Säure aus 44,3 C, 6,3 H, 49,4 O, also $= C_{14} H_{24} O_{12}$. Bei 150° wird 1 Atom Wasser abgegeben. Nach den Untersuchungen verschiedener Salze hat man die Säure wahrscheinlich als eine vierbasische $= C_{14} H_{16} O_8 + 4$ Aq. anzusehen.

Die Salze der Chinasäure sind, so weit jetzt bekannt ist, viererlei Art: mit 1, 2, 3 und 4 Atomen fixer Basis; davon hat man die 1atomigen bis jetzt für die neutralen gehalten. Fast alle sind in Wasser löslich, in Weingeist unlöslich. Von den 1atomigen Salzen sind besonders merkwürdig das Kalksalz und Silbersalz. Das Kalksalz krystallisirt in glänzenden, rhombischen Blättern, welche bei 100° 29,58 p. C. oder 10 Atome Krystallwasser verlieren und dann $= C_{14} H_{16} O_8 + Ca O + 3$ Aq sind. Das Silbersalz kann man erhalten durch Sättigung der verdünnten Säure mit frisch gefälltem kohlensaurem Silberoxyd (denn wenn man Chinasäure in salpetersaures Silberoxyd bringt, findet Reduction Statt) im Ueberschuss, Filtriren und Abdampfen unter der Luftpumpe im Dunkeln. Es bildet weisse, warzenförmige Krystalle ohne Krystallwasser von einer dem trocknen Kalksalze analogen Zusammensetzung. Durch Erwärmung von Chinasäure mit kohlensaurem Kupferoxyd oder durch Zersetzung chinasauren Baryts mit schwefelsaurem Kupferoxyd unter Zufügung einiger Tropfen Barytwasser erhält man ein Salz in grünen Krystallen, welches an der Luft von seinen 5 Atomen Krystallwasser die Hälfte verliert, bei 150° getrocknet aber $= C_{14} H_2 O_8 + 2 Cu O + 2$ Aq ist. Mit Bleioxyd giebt die Säure ein auflösliches neutrales Salz; versetzt man die kochende Lösung dieses Salzes mit etwas Ammoniak, so fällt ein weisses, fast unlösliches basisches Salz nieder, welches bei 200° getrocknet $= C_{14} H_{16} O_8 + 4 Pb O$ ist. — Verbrennt man ein chinasaures Salz bei gelinder Hitze, so entwickelt sich Wasser, Amei-

sensäure und ein goldgelbes Sublimat von Chinoyl. Auch bei Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein liefern die chinasauren Salze Chinoyl.]

19) Brenzchinasäure (*acidum pyrokinicum s. pyrocinchonicum, acide pyrokinique, pyrokinic acid*) pK.

[Die Brenzchinasäure ist sehr wenig untersucht; man erhält sie, wenn man nach trockner Destillation der Chinasäure das krystallinische Sublimat im wässrigen Destillate auflöst, durch ein feuchtes Filter filtrirt, mit Kohle behandelt und krystallisiren lässt. Sie bildet farblose Nadeln; mit Alkalien und Erden giebt sie lösliche, mit Bleioxyd und Silberoxyd schwerlösliche Verbindungen; Eisenoxydulsalze färbt und fällt sie schon bei ziemlicher Verdünnung grün und ist dadurch ein empfindliches Reagens auf Eisen. Brechweinsteinlösung fällt sie nicht. Ihre Zusammensetzung ist unbekannt; jedoch durch Woskresensky eine Untersuchung zu hoffen.]

20) Eichengerbsäure (Eichengerbstoff, *acidum quercitannicum*; Gerbsäure, Gerbstoff *κατ' ἐξοχήν*, Eisen schwarzblau fällender Gerbstoff, Tannin; *acidum scytodephicum, acidum tannicum, tanninum; tannin, acide tanique; tannin, tannic acid*) Qt.

[Unter dem Namen Gerbstoff vereinigte man sonst eine Gruppe von Körpern, welche in saurer Reaction, zusammenziehendem Geschmacke und in den beiden Eigenschaften mit thierischen Geweben Leder zu geben und Eisenoxydsalze dunkel zu fällen übereinkamen und die man sogar nicht einmal für eigenthümliche Säuren, sondern für Verbindungen der durch Oxydation an der Luft aus ihnen sich bildenden Säuren mit irgend einem indifferenten Stoffe hielt. Man hat sie jetzt nicht nur als selbstständige Säuren erkannt *), sondern auch bis jetzt vier bestimmt verschiedene Arten unterschieden, welche man nach ihrem Vorkommen benennt und durch ihr Verhalten zu Eisenoxydsalzen und Brechweinstein unterscheidet **). Wir beginnen mit der verbreitetsten, Eisenoxydsalze allein schwarzblau fällenden

*) Was indessen neuerdings wieder zweifelhaft wird.
Anm. des Uebers.

**) Nach den bisherigen Erfahrungen kommen in ein und derselben Pflanze nie zwei verschiedene Gerbsäuren zusammen vor; Marquart will jedoch im Stamme der *Musa rosacea* neben Eisen braunfällendem Gerbstoff auch Eisen grünfällende Catechusäure gefunden haben.
Anm. des Uebers.

Art, welche sich in der Rinde und dem Holze vieler Bäume (namentlich Eiche, Rosskastanie, Ulme, Weide), in den Blättern einiger Kräuter (*Saxifraga crassifolia*) und vieler Sträucher und Bäume (Arbutusarten, Sumach, Rosen, Granaten, Thee), in manchen Wurzeln (*Tormentilla erecta*, *Lythrum salicaria*, *Polygonum Bistorta*), in den Blumenblättern der Rose und Granatblüthe, in vielen Fruchtschalen und Hülsen, besonders reichlich aber in den sogenannten Galläpfeln findet und allen sie enthaltenden Stoffen einen adstringirenden Geschmack ertheilt.]

Von den früher angegebenen fast unzähligen Methoden, die Gerbsäure aus dem wässrigen Auszuge der Galläpfel zu gewinnen, liefert keine die Säure völlig rein. In dieser Beziehung genügt nur die Methode von Pelouze, welche auf dem Umstande beruht, dass der Gerbstoff unter allen Bestandtheilen der Galläpfel am löslichsten in Wasser ist und sich sogar des letztern mit einer gewissen Begierde bemächtigt. Füllt man also einen langen, unten mit etwas Baumwolle verstopften, oben aber verschliessbaren Trichter bis zur Hälfte mit feinem Galläpfelpulver, welches man schwach zusammendrückt, giesst dann den Trichter mit gewöhnlichem, wasserhaltigem Aether voll, verschliesst und lässt ruhig stehen, so bemächtigt sich die Gerbsäure vorzugsweise des Wassers aus dem Aether und die durchgelaufene Flüssigkeit besteht aus einer unteren, syrupsdicken, leicht gelblichen Schicht, welche eine concentrirte wässrige Gerbstofflösung ist, und aus einer obern, welche nur reinen Aether mit sehr wenig Gerbstoff und Gallussäure enthält. Alle andern in Aether unlöslichen Stoffe bleiben aus Mangel an auflösendem Wasser im Pulver zurück. Man trennt die Schichten durch den Scheidetrichter, wäscht die untern 2 — 3 mal mit Aether aus und verdunstet sie dann im *Vacuo* über Schwefelsäure, wobei man unter Entwicklung reichlicher Aether- und Wasserdämpfe eine aufgeblähte, schwammige, fast rein weisse, glänzende Masse von reiner Gerbsäure erhält. — Da man den Aether fast ganz wiedergewinnen kann, ist diese Methode auch nicht sehr kostspielig. 100 Galläpfel liefern 35 — 40 reine Gerbsäure.

Reine Gerbsäure ist farblos, geruchlos, nicht krystallisirbar, von ausgezeichnet adstringirendem, nicht bitterem Geschmacke, sie löst sich leicht in Wasser, die Lösung reagirt sauer. In Alkohol und Aether löst sich die Säure weniger auf und zwar in Aether nur dann, wenn sie völlig vom Wasser befreit ist. Die wässrige Lösung der Gerbsäure hält sich nur im *Vacuo* unverändert, an der Luft wird sie bald trübe und giebt einen etwas graugefärbten krystallinischen Absatz von Gallussäure; in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas geschieht dasselbe und dabei wird Sauerstoff absorbirt, aber durch ein gleiches Volumen Kohlensäure ersetzt, so dass keine Volumenverminderung eintritt — die Gallussäure erscheint dabei in Gestalt

feiner farbloser Nadeln *). Die wässrige Lösung der Gerbsäure zersetzt kohlensaure Alkalien mit Aufbrausen, wird von den meisten Metallsalzen gefällt (darunter namentlich auch von Brechweinstein; von Eisenoxydsalzen schwarzblau, von Eisenoxydulsalzen gar nicht); die Pflanzenalkaloide geben sämmtlich damit schwerlösliche, aber in Essigsäure lösliche Niederschläge; Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Arseniksäure fällen die Gerbstofflösung weiss, organische Säuren, flüchtige Säuren und Kleesäure nicht. Leimlösung giebt mit Gerbsäure einen Niederschlag, welcher so lange beim Erwärmen sich wieder auflöst, als die Gerbsäure nicht im Ueberschuss vorhanden ist, dann aber sich in der Wärme zu einer grauen, elastischen Haut zusammenzieht. Bringt man eine enthaarte thierische Haut in Berührung mit Gerbsäurelösung, so entzieht diese der Lösung allen Gerbstoff; ähnlich frisch gefällte Alaunerde. War in diesen drei letztern Fällen die Gerbsäurelösung ganz frei von Gallussäure, so wird die filtrirte Flüssigkeit gegen Eisenoxydsalze indifferent sein — sie färbt letztere aber blau, wenn Gallussäure vorhanden war, welche durch die erwähnten drei Mittel nicht abgeschieden wird **). — Salpetersäure bildet in der Wärme mit Gerbstoff Kleesäure. Chlorwasser trübt und fällt die Gerbsäurelösung und zerstört sie im Ueberschuss gänzlich. Gold- und Silberlösung wird reducirt unter Bildung von Kohlensäure und vielleicht auch Gallussäure. — Die Gerbsäure verbrennt ohne Rückstand. Bei 210—215° trocken destillirt, giebt sie Brenzgallussäure und Kohlensäure, bei 250° Metangallussäure, Wasser und Kohlensäure ***). [Für Beurtheilung des Verhältnisses zwischen Gerbsäure und Gallussäure sind noch folgende Beobachtungen von LIEBIG wichtig: Wenn man reine Gerbsäure (oder auch Galläpfelabkochung) in kochende Kalilauge bringt, so dass letztere etwas im Ueberschuss bleibt, und kurze Zeit kocht, so verwandelt sie sich in Gallussäure; denn mit Schwefelsäure zersetzt giebt die Flüssigkeit ein Gemenge von Gallussäure und schwefelsaurem Kali; die Menge der Gallussäure richtet sich nach der Dauer des Versuchs und bei längerem Kochen scheint sich sogar die Gallussäure wieder in Kohlensäure und Brenzgallussäure zu zerlegen. — Fällt man Gerbsäurelösung durch verdünnte Schwefelsäure, wüscht den Niederschlag mit etwas Schwefelsäure und bringt ihn dann in kochende Schwefelsäure, so löst er sich reich-

*) Neben der Gallussäure bildet sich auch Ellagsäure und zwar hat ERDMANN durch Zersetzung reinen Gerbstoffs an der Luft einmal nur letztere erhalten. Anm. d. Uebers.

**) Ganz ähnlich verhält sich natürlich wässrige Galläpfelinfusion, nur dass die Reactionen durch Anwesenheit fremder Stoffe etwas getrübt sind.

***) Nach ROBIQUETS Erfahrungen ist der Zersetzungsprocess nicht ganz so einfach. Anm. des Uebers.

lich auf und beim Erkalten krystallisirt Gallussäure. — In beiden Fällen entwickelt sich keine Essigsäure bei der Umwandlung. — Nach Erfahrungen von Robiquet kann sich auch bei Abschluss der Luft Gallussäure aus der Gerbsäure bilden.]

Die bei 120° getrocknete Gerbsäure besteht aus 51,1 C, 4,1 H, 44,8 O; ist also = $C_{18} H_{16} O_{12}$. Atomgewicht 2675,724. Auch in dem Bleisalze schien diese Säure enthalten, also wasserfrei zu sein. [Nach Liebig's jüngsten Versuchen enthält jedoch das von Berzelius untersuchte Bleisalz auf 2 Atomen Bleioxyd (33,9 p. C.) 52,5 C, 3,5 H, 44,0 O, ist also = $C_{36} H_{30} O_{23} + 2 PbO$ oder $C_{18} H_{10} O_9 + PbO + 2 H_2 O + \frac{1}{2} Aq$. Ein fast unlösliches Bleisalz, welches man durch Fällung überschüssiger kochender Bleizuckerlösung mit Gerbsäure erhält, bestand nach Liebig aus $C_{18} H_{10} O_9 + 3 PbO$. Die Gerbsäure ist demnach eine dreibasische Säure = $C_{18} H_{10} O_9 + 3 Aq$ (oder $C_{18} H_{10} O_{12} + H_6$). Man könnte sie dann auch als Gallussäure + Essigsäure ($C_{14} H_4 O_6 + C_4 H_6 O_3$) ansehen und nach den zuletzt angeführten Versuchen von Liebig scheint einiges für die (bekanntlich schon alte) Annahme fertig gebildeter Gallussäure in der Gerbsäure zu sprechen. Auch Robiquet ist letzterer Ansicht geneigt, hat aber ebenfalls nur Vermuthungen über den mit der Gallussäure verbundenen Körper.]

Schon aus den oben angegebenen Reactionen der Gerbsäure geht hervor, dass sie fast nur schwerlösliche und unlösliche Salze bildet. Allein das Natronsalz krystallisirt. Die andern alkalischen Salze lösen sich leicht in überschüssigem Alkali, die Lösung zersetzt sich an der Luft, färbt sich und enthält dann kohlensaures Salz. Die Niederschläge mit Metalloxydsalzen sind gerbsaure Salze, von diesen sind charakteristisch das schwarze Eisenoxydsalz und das weisse Antimonoxydsalz (welches von Gerbsäure aus einer Brechweinsteinlösung gefällt wird). — [Auch mit jenen Säuren, von denen sie gefällt wird, giebt die Gerbsäure Verbindungen. Nach dem oben erwähnten Versuche von Liebig ist es jedoch zweifelhaft, ob die durch Schwefelsäure gefällte, in kalter Schwefelsäure unlösliche, in reinem Wasser lösliche Verbindung nur schwefelsaure Gerbsäure ist] *)

*) Obgleich die Gerbsäure oder eines ihrer Salze bis jetzt noch keine allgemeine Anwendung in der Medicin gefunden hat, ist sie doch in mehrfacher Beziehung wichtig. Was zuvörderst die medicinische Anwendung anlangt, so verdanken wohl im Allgemeinen die sogenannten *adstringentia* dem Gerbstoff hauptsächlich ihre Wirksamkeit, obgleich hier nicht der Ort ist, zu erörtern, inwiefern die fiebervertreibende Wirkung der Chinasurrogate — unter denen sich bekanntlich auch viele gerbstofffreie befinden — mit dem Gerbstoffgehalte zusammenhänge. Ueber die einzelnen dieser adstringirenden Stoffe sehe man die Pflanzenanalysen im letzten Abschnitte. Gerbstoffhaltige Mittel geben ihren Gerbstoff an

21) Gallussäure (Galläpfelsäure, *acidum gallicum*, *acide gallique*, *gallic acid*) G.

[Früher nahm man an, dass die Gallussäure in den Galläpfeln und vielen andern Pflanzentheilen, in deren wässrigen Auszügen sie sich findet,

---

Wasser und Alkohol ab, man darf also deren Decocte, Infusionen und Tincturen durchaus nicht mit Erd- und Metallsalzen, Leimlösung oder auch alkaloidhaltigen Mitteln verbinden, wenn sich nicht Niederschläge bilden sollen. Aus Opiumtinctur wird bei Verbindung mit einer gerbstoffhaltigen Flüssigkeit alles Alkaloid ausgefällt. Nach einigen Versuchen von Cavarra soll sich der Gerbstoff auch im lebenden Körper mit den Häuten verbinden und sie gewissermassen gerben — er kann daher nicht endermatisch angewendet werden. Am gewöhnlichsten wird der Gerbstoff, ausser in jenen adstringirenden Pflanzen, in den Galläpfeln angewendet und zwar theils im Decoct, im Infusum, in der alkoholischen Tinctur (*tinctura Gallarum*, namentlich neuerdings in Frankreich die durch Deplacement bereitete, mit ätherischen Oelen versetzte *tinctura Gallarum aromatica*), theils im Pulver für sich und mit Fett zur Salbe verbunden. Der wässrige und geistige Galläpfelauszug enthalten neben der Gerbsäure auch eine nicht bestimmte Menge Gallussäure, Farbstoff und Extractivstoff. In Frankreich wendet man neuerdings auch den reinen, nach der oben angegebenen einfachen Methode von Pelouze bereiteten Gerbstoff (*Tannin*) in wässrigen und weinigen Auflösungen, auch äusserlich in Salben an. Von allen diesen Mitteln gilt natürlich das oben Gesagte in noch höherem Grade. Von den Salzen der Gerbsäure ist neuerdings das gerbsaure Bleioxyd (*Plumbum tannicum s. soytodephicum*) wieder durch Yott als äusseres Mittel gegen *Decubitus* in Aufnahme gekommen; man erhält durch Fällung einer Bleizuckerlösung mit Gerbstoff einen weissen Niederschlag; dieser ist ein saures Salz und geht durch Kochen mit Wasser in ein neutrales Salz über, welches 38 p. C. Bleioxyd enthält. Dieses letztere, welches man auch durch Fällung eines Eichenrindedecocts mit essigsaurem Blei für den Zweck rein genug erhält, wird getrocknet und mit *Unguentum rosatum* verbunden. — In technischer Hinsicht ist der Gerbstoff wichtig als eigentliches Agens beim Lohgerbeprocess — welcher nur auf Herstellung einer Verbindung des Hautgewebes mit dem Gerbstoffe der angewendeten Gerbemittel beruht — und als Hauptmittel zur Tintenbereitung, insofern durch Behandlung von Galläpfeldecoct mit Eisenvitriol gerbsaures und gallussaures Eisenoxyd gebildet wird, welches man dann durch einen Gummizusatz in der Flüssigkeit suspendirt hält. Es ist hier jedoch weder der Ort in eine Erörterung des Gerbeprocesses oder Aufzählung der unzähligen Tintenrecepte, in denen oft noch viele andere Stoffe figuriren, einzugehen. — Endlich ist der Gerbstoff sehr wichtig als chemisches Reagens. Man

fertig gebildet sei. Gegenwärtig ist dagegen die Ansicht am verbreitetsten, dass dieselbe nur durch Einwirkung der Luft auf Gerbsäure entstehe und also, wenn ein Stoff Gallussäure enthält, diese immer nur von einer Zersetzung des Gerbstoffs beim Trocknen an der Luft u. s. w. herrühre. Indessen haben neuere Versuche von Robiquet, nach welchen Galläpfelaufguss auch in verschlossenen Gefässen viel Gallussäure liefert, und reine Gerbstofflösung viel

---

wendet ihn zu diesem Behufe gewöhnlich in einem Auszuge der Galläpfel an. Die mit 6 Th. Alkohol auf 1 Th. Galläpfel bereitete Tinctur ist dunkel gefärbt und daher als Reagens, wegen Färbung der Niederschläge, weniger brauchbar, als der wässrige Auszug. Man bereitet letztern durch kalte Maceration der gröblich zerstossenen Galläpfel mit 10 Th. Wasser während 6 — 8 Stunden in einem verschlossenen Glase, setzt dann der filtrirten Flüssigkeit $\frac{1}{8}$ Th. Alkohol zu, wartet, bis sie wieder klar geworden ist und hebt sie dann in wohlverschlossenen Gläsern auf. Der Alkoholzusatz vermehrt die Haltbarkeit, indessen schimmelt der Aufguss doch leicht und geht dabei in Gallussäure und Humussäure über. Man muss ihn daher öfters erneuern. Am zweckmässigsten wäre jedenfalls eine wässrige Lösung des reinen Gerbstoffs. Die meisten Metalloxyde werden von diesem Reagens gefällt, sobald die Flüssigkeit kein freies Kali oder keine freie Säure enthält, in denen sich die Niederschläge auflösen. Als charakteristisch benutzt werden nur die Niederschläge mit Eisenoxyd (schwarz) und Brechweinstein (weisslich) und zwar letzterer mehr zu Erkennung der Gerbsäure, als des Antimons. Ferner ist Gerbstofflösung das beste Mittel um Leim nachzuweisen, mit welchem ein unlöslicher Niederschlag entsteht — so wie umgekehrt durch Hausenblasenlösung der Gerbstoff nachgewiesen wird. Endlich ist die Gerbsäure dadurch sehr wichtig, dass sie alle Pflanzenalkaloide fällt und somit nicht nur ein sehr passendes Mittel zu Prüfung des Alkaloidgehalts einer Flüssigkeit, sondern auch in vielen Fällen zu Darstellung der Alkaloide bietet. In ersterer Beziehung ist Gerbstofflösung auch bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu Nachweisung kleiner Alkaloidmengen sehr anwendbar. Die Niederschläge, welche aus 2 At. Gerbstoff und 1 At. Alkaloid bestehen, sind sämmtlich weiss, käsig, in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser besser, in Alhohol und verdünnten Säuren löslich, durch andre Basen zersetzbar. Wenn das Alkaloid vollständig gefällt werden soll, muss die Flüssigkeit etwas sauer sein. Am besten ist es, die betreffenden Auszüge mit etwas Schwefelsäure zu versetzen, die filtrirte Flüssigkeit nicht ganz mit Ammoniak zu sättigen, dann durch Galläpfeldecoct zu fällen, den Niederschlag durch Behandlung mit Kalk zu zersetzen und dann aus der Masse das Alkaloid durch Alkohol oder Aether auszuziehen. — Bei allen Anwendungen des Gerbstoffs ist die Hauptsache Abhaltung der Luft, um den Uebergang in Gallussäure zu verhindern.

Anm. des Uebers.

langsamer und auch viel weniger Gallussäure giebt, als Galläpfelauszug, zusammengenommen mit der Erfahrung, dass einige gerbstoffarme Substanzen z. B. die Mango-Körner, viel Gallussäure liefern, so wie dass die Gerbs. bei trockener Destillation direct Brenzgallussäure liefert — zwar nicht bewiesen, dass die Gallussäure nicht aus Gerbstoff entstehe, wohl aber, dass diese Umwandlung eine ganz andere sei, wie man sie nach PELOUZE annimmt. Diess führt wieder zu Beachtung der alten Annahme, dass in unserer Gerbsäure Gallussäure präexistire. Jedenfalls sind die Akten hierüber noch nicht geschlossen. — Gewiss ist, dass die Galläpfel nur höchst wenig Gallussäure in dem hier geltenden Sinne enthalten.

Die ergiebigsten Darstellungsmethoden der Gallussäure gründen sich auf die allmählige Zersetzung des Gerbstoffs an der Luft, welche von SCHEELE zuerst beobachtet wurde. Man lässt mit Wasser befeuchtetes Galläpfelpulver einen Monat lang bis 20—25° stehen, indem man es von Zeit zu Zeit wieder etwas anfeuchtet. Die Masse quillt auf und schimmelt. Man presst sie aus, kocht den Rückstand mit Wasser, filtrirt und presst wieder ab. Die sich beim Erkalten absetzenden Krystalle reinigt man durch Behandlung mit Thierkohle.]

Reine Gallussäure krystallisirt in farb- und geruchlosen Nadeln von säuerlich-zusammenziehendem Geschmacke. Sie verliert bei 120° 9,45 p. C. Wasser. [Etwas unter 210° schmilzt sie, wird bräunlich und geht zum Th. in eine nicht näher untersuchte Substanz über, welche die Eigenschaft hat, Leimlösungen zu fällen. Bei 210° zersetzt sich nach PELOUZE die Gallussäure in Kohlensäure und Brenzgallussäure, bei 250° in Kohlensäure, Wasser und Melangallussäure. ROBIQUET hat die Sache weniger einfach gefunden, indem sich wohl Kohlensäure und Brenzgalluss. bilden, aber der Rückstand, welcher im Anfange, bei 210°, wo sich nur wenig Brenzgallussäure bildet, noch viel Gallussäure, später bei etwas höherer Temperatur, wo die Gallussäure schmilzt und kocht, eine schwarze, in Wasser lösliche, Leimlösung fällende Substanz und erst bei grösserer Hitze Melangallussäure enthält.] Galluss. lösst sich in 100 Theilen kaltem Wasser, etwas leichter in Alkohol, schwerer in Aether. Die wässerige Lösung zersetzt sich an der Luft unter Bildung von Schimmel und einer schwarzen Substanz (Ulmin, Extractabsatz, *Apothema* s. d.). Gallussäurelösung fällt Leimlösung und die Alkaloide nicht, wird auch von enthaarter Haut nicht verändert. Baryt-, Strontian- und Kalkwasser werden weiss gefällt, die Niederschläge lösen sich in Gallussäure, schiessen in Nadeln an, färben sich an der Luft grün bis dunkelroth und zersetzen sich. Bleisalze werden weiss gefällt. Mit Eisenoxydsalzen entsteht ein schwarzblauer Niederschlag, welcher aber auflöslicher ist, wie gerbsaures Eisenoxyd, sich daher allmählig in der Flüssigkeit wieder auflöst, namentlich bei Gegenwart freier Schwefel-

säure; in letzterem Falle reducirt sich das Eisenoxyd zu Oxydul und die Lösung enthält Eisenvitriol. Gold- und Silberlösungen werden von Gallussäure reducirt. Chlor und Brom, so wie Salpetersäure zersetzen die Galluss., letztere unter Bildung von Kleesäure. Schwefels., mit Galluss. vorsichtig auf 140° erhitzt, verwandelt dieselbe nach Robiquet in Para-Ellagsäure, welche bei Verdünnung mit Wasser niederfällt.

Die bei 100° getrocknete Gallussäure besteht nach übereinstimmenden Analysen aus 50,0 C, 3,5 H, 46,5 O ist also $= C_7 H_6 O_5$, Atomgewicht 1072,50. Die Krystalle enthalten, wie schon erwähnt, 9,45 p. C. oder 1 At. Hydratwasser. [Nach den Analysen einiger Salze von Otto, ist die Gallussäure eine zweibasische Säure $= C_7 H_2 O_3 + 2$ Aq. Wenn man überschüssigen Bleizucker durch Gallussäure fällt, so entsteht ein weisser, beim Kochen gelb und krystallinisch, beim Trocknen grau werdender Niederschlag, welcher $= C_7 H_2 O_3 + 2$ Pb O ist; fällt man aber überschüssige Gallussäure mit Bleizucker, so ist der krystallinische Niederschlag, bei 160° getrocknet $= C_7 H_2 O_3 +$ Pb O $+$ Aq. Nach dem, was schon über das Verhältniss der Gallussäure zum Gerbstoff gesagt wurde, ist es gegenwärtig unmöglich, etwas Bestimmtes über deren Bildung zu vermuthen — der Möglichkeiten sind viele gegeben.]

Die Gallussäure giebt mit den Alkalien saure (1 atomige) und neutrale (2 atomige) Salze; beide sind in Wasser löslich, aber nur die sauren halten sich in Auflösung, während die neutralen an der Luft schnell braun werden, indem sich ein färbender Stoff und kohlens. Salz bildet. [Das Ammoniaksalz absorbirt dabei soviel Sauerstoff, dass dieser 29 p. C. der im Salze enthaltenen Gallussäure beträgt. Mit den Erden und Metalloxyden bildet die Gallussäure unlösliche oder schwerlösliche Salze, von denen bereits oben bei den charakteristischen Niederschlägen die Hauptsache erwähnt ist.]

22) Ellagsäure (*acidum ellagicum*, *acide ellagique*, *ellagic acid*).

und

23) Paraellagsäure. (Metaellagsäure, metamorphische Ellagsäure, *acidum paraellagicum*, *acide para-ellagique*, *paraellagic acid*).

[Bei Zersetzung der Gallussäure an der Luft bildet sich auch in geringer Menge eine andere Säure, welche nach Grischow sich in der *Tormentilla erecta* schon gebildet finden soll, und welche man nach Braconnot am Besten dadurch erhält, dass man Galläpfelpulver mit wenig Wasser bedeckt und bei angemessener Temperatur gähren lässt. Nach beendigter

Kohlensäureentwickelung presst man die Masse ab, rührt sie mit kochendem Wasser an und lässt die Flüssigkeit durch ein Seihetuch laufen. Das trübe Filtrat setzt Ellagsäure als weisses Pulver ab, welches von der überstehenden Gallussäurelösung abfiltrirt, mit heissem Wasser abgewaschen und durch Auflösen in Kali und Wiederausfällen mittels Salzsäure gereinigt wird.] Die Paraellagsäure, von der Robiquet ohne alle weitere Begründung vermuthet, dass sie in den Galläpfeln gebildet vorhanden und die Ursache der ausgezeichneten Wirkung der Galläpfel beim Türkischrothfärben sei, erhält man durch allmählige Erwärmung von 1 Theil krystallisirter Gallussäure mit 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure bis sich die erstere vollständig aufgelöst und die Lösung eine carmoisinrothe Farbe angenommen hat, worauf man die entstandene Paraellagsäure durch Vermischung mit kaltem Wasser ausfällt und durch Waschen mit Wasser reinigt.

Beide Säuren sind in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich und geben bei Erhitzung auf 120° 10,5 p. C. oder 1 Atom Krystallwasser ab. Ellagsäure bildet ein nur sehr schwach gelbliches, geruch- und geschmackloses Pulver, welches unschmelzbar ist und bei trockener Destillation unter Hinterlassung von Kohle ein grünes krystallinisches Sublimat giebt, welches wieder mit Hinterlassung von etwas Kohle sublimirt werden kann. Von Schwefelsäure wird sie unverändert aufgelöst, ohne in Paraellagsäure überzugehen; von Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt. Die Paraellagsäure dagegen bildet glänzende, rothbraune, fast scharlachrothe Krystalle, welche in der Hitze schwierig verkohlen und sich mit kleinen rothen Prismen von wasserfreier Paraellagsäure bedecken.

Beide Säuren bestehen im wasserfreien Zustande aus 54,5 C, 2,5 H, 43,0 O und sind $= C_7 H_4 O_4$, die Hydrate $= C_7 H_4 O_4 + Aq.$ lassen sich daher betrachten als Gallussäure, von deren basischen Wasseratomen das eine ins Radikal übergegangen ist. Ellagsäure giebt gelbe, schwer- oder unlösliche Salze, aus einer Auflösung derselben in überschüssiger Kalilauge scheiden sich daher in dem Maasse, als das Kali an der Luft Kohlensäure anzieht, Blättchen von ellagsauren Kali aus. Die Paraellagsäure dagegen löst sich in Kali bis zur völligen Neutralisation und aus der Lösung setzen sich nach einiger Zeit rothe, leichtlösliche Krystalle ab. Die Paraellagsäure hat die Eigenschaft, Zeuge, welche vorher mit Eisen- oder Thonerde-Beize bedruckt sind, mit fast denselben Nüancen, wie Krapp, zu färben.

24) Brenzgallussäure (*acidum pyrogallicum*, *acide pyrogallique*, *pyrogallic acid*) $p\overline{G}$.

Man hielt diese, schon Scheele bekannte Säure früher allgemein für Gallussäure und glaubte daher auch, dass man diese durch Sublimation reinigen könne. Braconnot behauptete zuerst die jetzt allgemein anerkannte

Verschiedenheit. Wie man sie darstellt ist schon bei Gallussäure erwähnt worden; bei sehr starker Hitze erhält man weniger oder gar keine Brenzgallussäure, sondern nur die folgende. Man erhält die Brenzgallussäure gleich rein als schneeweisses Sublimat im Retortenhalse.

Sie bildet weisse, glänzende Krystallblättchen ohne Krystallwasser, von kühlendem und bitterem Geschmacke und saurer Reaction. Sie schmilzt bei 150° und kocht bei 210°, bei welcher Temperatur sie sich in wenig stechenden, farblosen Dämpfen verflüchtigt. Rasch auf 250° erhitzt wird sie unter Wasserentwickelung schwarz und verwandelt sich in nicht flüchtige Melangallussäure. Sie löst sich in 2½ Th. kaltem Wasser, auch in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung zersetzt sich allmählig an der Luft, färbt sich und setzt eine humusartige Substanz ab. Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein, Salpetersäure bildet Kleesäure. Schwefelsaures Eisenoxyd wird von einer Auflösung der Säure sogleich ohne Kohlensäureentwickelung zu Oxydulsalz reducirt und die Lösung roth gefärbt. Die brenzgallussauren Salze dagegen fällen sowohl Eisenoxyd, als Eisenoxydul-Salze intensiv schwarzblau. Gold- und Silbersalze werden von der Säure ohne Kohlensäureentwickelung reducirt. Diese Reductionen sind, da sich dabei keine Kohlens. entwickelt, nur durch theilweise oder gänzliche Oxydation der Säure zu erklären.

Die Säure besteht sowohl frei, als in ihren Salzen (soweit sie bis jetzt untersucht sind) aus 57,6 C, 4,7 H 37,7 O, ist also $= C_6 H_6 O_3$, Atomgewicht 796,05. [Nach Liebig's Ansicht würde bei ganz gleicher Zusammensetzung der freien Säure mit der Säure der Salze nicht begreiflich sein, wie sie Salze geben könnte. Man muss daher die Salze auf ihren Wassergehalt wieder untersuchen. Vielleicht ist die Säure $= C_6 H_4 O_2 + Aq.$ oder $C_6 H_4 O_3 + H_2$. Wäre sie eine Wasserstoffsäure, so erklärten sich jene Reductionserscheinungen leicht.]

Die Alkalien geben mit dieser Säure leicht lösliche Salze, das Kalisalz krystallisirt in weissen rhombischen Tafeln. Auch Baryt- und Strontianwasser trüben die Säure nicht. Das Ammoniaksalz absorbirt an der Luft 39 p. C. Sauerstoffgas. Das charakteristische Verhalten der löslichen brenzgalluss. Salze zu Eisensalzen ist oben angeführt.

25) Melangallussäure (Metagallussäure, *acidum melangallicum s. metagallicum*, *acide metagallique*, *metagallic acid*).

Es ist oben schon erwähnt worden, dass Gallussäure und Brenzgallussäure, bei 250° zersetzt, einen schwarzen, glänzenden, geschmacklosen, in Wasser unlöslichen Körper zurücklassen. Man reinigt diesen durch Auflösen in Aetzkali und Fällen mittels Salzsäure.

Die Säure ist der Kohle ähnlich, geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. In starker Hitze zersetzt sie sich unter Bildung von Essigsäure und empyreumatischen Stoffen.

Die freie Säure enthält 1 Atom Wasser, welches sie jedoch nur bei ihrer Verbindung mit Basen abgiebt. Die Säure der Salze besteht aus 73 C, 3 H, 24 O, sie ist $= C_{12} H_6 O_9$. Atomgewicht 1254,69. Die Melangallussäure treibt aus der Auflösung kohlensaurer Alkalien die Kohlensäure aus. Sie löst sich in Kali, Ammoniak und Natron, aber nicht in Barytwasser. Säuren fällen schwarze Flocken aus diesen Lösungen. Durch Kochen von Kali mit überschüssiger Melangallussäure erhält man eine neutrale Auflösung, welche mit den Lösungen der Metall- und Erdensalze schwarze Niederschläge giebt.

26) Catechugerbsäure (Catechugerbstoff, Eisengrünfällender Gerbstoff zum Theil, Tanningensäure zum Theil; *acidum mimotannicum*) $\overline{Ct}$.

[Das Extract, welches man in Hindostan durch Auskochen des inneren gefärbten Holzes der *Mimosa Catechu* bereitet, und welches man *Catechu* oder *terra japonica* nennt, enthält eine dem Eichengerbstoff sehr ähnliche Säure, welche früher mit Eichengerbsäure zusammengeworfen, aber von Pelouze als eigenthümlich nachgewiesen wurde. Ihre richtige Erkennung ist auch dadurch erschwert worden, dass sie mit der folgenden Säure in Verbindung vorkommt. Nach Runge ist sie in Catechu zum Theil an eine unbekannte Base gebunden und diese Verbindung kann man in Krystallen erhalten, wenn man Aether mit Catechu schüttelt und dann freiwillig verdunsten lässt*). Vielleicht enthält auch der Saft der *Musa rosacea* diese Varietät des Gerbstoffs, so wie er wahrscheinlich auch in einigen dem Catechu mehr verwandten und mit ihm oft verwechselten Pflanzensäften vorkommt. Da die folgende Säure in Aether löslich ist, so wird man, obgleich diess angegeben wird, den Catechugerbstoff schwerlich ganz rein durch Behandlung von wasserhaltigem Aether erhalten. Man bekommt dabei nur eine einzige Schicht Flüssigkeit, welche beim Abdampfen unter der Luftpumpe eine gelbliche, der Eichengerbsäure ähnliche Masse hinterlässt. Die Gewinnung aus dem wässerigen Catechuauszuge ist sehr umständlich. Im Allgemeinen verhält sich die Catechugerbsäure der Eichengerbsäure ganz gleich, sie unterscheidet sich aber von derselben in folgenden Stücken: die wässerige Lösung wird an der

*) Doebereiner hielt diese in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Krystalle, welche nach Vermischung mit Essigsäure Leimlösung fällen, für krystallisirte Catechugerbsäure. Anm. d. Uebers.

Luft allmählig roth, dampft man sie dann an der Luft ab, so giebt sie einen dunkelrothen Rückstand, welcher sich nur zum Theil in Wasser löst und dabei eine Substanz hinterlässt, welche sich verhält, wie der in Wasser unlösliche Antheil des Catechu. Die Verbindungen der Catechugerbsäure mit Säuren sind löslicher, als die der Eichengerbsäure, können daher nur bei Vermischung concentrirter Lösungen niederfallen. Das Kalisalz ist braun, extractartig, auflöslich. Eisenoxydsalze werden graugrün, Brechweinsteinlösung gar nicht gefällt. Die anderen Niederschläge sind wie bei Eichengerbsäure. Das Verhalten dieser Säure in der Hitze ist nicht untersucht.

Nach Pelouze soll die Catechugerbsäure 4 Atom Sauerstoff weniger, als Eichengerbsäure enthalten, nämlich $= C_{18} H_{16} O_8$ sein *).]

27) Catechusäure (Tanningensäure, *acidum catechucicum, s. tanningicum, acide cachouique, catechuic acid.)*

Diese Säure ist neben dem Catechugerbstoff im Catechu, im Safte der *Musa rosacea* und wahrscheinlich in allen Stoffen enthalten, in denen der Catechugerbstoff vorkommt. Die oben angeführte Beobachtung von Zersetzung der Catechugerbsäure an der Luft scheint zwar für eine ähnliche Entstehung der Catechusäure wie der Gallussäure zu sprechen, doch ist noch keine directe Erfahrung vorhanden, welche diess bewiese.

Die früher von Buechner angegebene Darstellungsmethode ist von Svanberg vereinfacht worden. Man rührt Catechupulver mit vielem kaltem Wasser an, lässt 24 St. maceriren, und trennt das Ungelöste durch Filtriren, Abpressen und Auswaschen. Das Ungelöste verhält sich wie die rothbraune Substanz, welche Catechugerbsäure an der Luft absetzt, und besteht zum grossen Theil aus Catechusäure. Man löst diese in kochendem Wasser auf, fällt die mit in Auflösung gegangene Gerbsäure und den Farbstoff durch essigsaures Blei aus, so lange noch ein gefärbter Niederschlag entsteht und bis die Flüssigkeit nur noch weingelb ist. Man filtrirt heiss, entfernt noch in der Hitze den Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff, filtrirt wieder und lässt erkalten, wobei sich die rohe Säure absetzt. Anstatt aber diese nun wieder aufzulösen u. s. w. ist es besser, sogleich aus der vom catechugerbsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit die Catechusäure durch weiteren Zusatz von Bleizucker zu fällen, das catechusaure Blei durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen und aus dem Niederschlage die Säure durch Wasser von $+90°$ (nicht kochendem) auszuziehen, wobei der Farbstoff beim Schwefelblei bleibt. Die Säure setzt sich beim Erkalten völlig weiss ab; man

*) Ueber *Catechu* und *Kino* s. d. Anm. am Ende der Gerbsäuren. Anm. d. Uebers.

presst sie schnell aus und trocknet sie im *Vacuo*, da sie durch Auswaschen und Trocknen an der Luft gelb wird.

Die Catechusäure ist weiss, geruch- und geschmacklos, krystallisirt nicht, löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, aber in 3—4 Theilen kochendem, auch in Alkohol (6—8 Theilen kaltem) und Aether. Die Lösungen röthen Lackmus. In Berührung mit Wasser an der Luft zersetzt sie sich zu einer rothbraunen Masse. In der Wärme schmilzt sie erst zu einer klaren Flüssigkeit; bei trockener Destillation giebt sie unter anderen auch ein nicht näher untersuchtes krystallinisches Sublimat. Von Salpetersalzsäure wird sie in ein rothgelbes Pulver zersetzt. Die Säure vermag aus kohlensaurem Kalk die Kohlensäure nicht auszutreiben, und kohlensaures Kali wird erst durch einen grossen Ueberschuss zersetzt. — Dampft man jedoch eine Auflösung von Catechusäure in kohlensaurem Kali an der Luft ab, so erhält man kohlensaures und rubinsaures Kali. Aetzende Alkalien führen die Catechusäure an der Luft unter Absorption von Sauerstoffgas durch alle Nüancen von Roth in einen schwarzen Körper über, welcher aus kohlensaurem und japonsaurem Kali besteht. Ammoniakgas wird zwar von trockener Catechus. absorbirt, aber durch Erwärmung gleich wieder ausgetrieben. Die Lösung der Catechus. reducirt in der Wärme Chlorgoldkalium, und Chlorplatinkalium, sie fällt essigsauren Kalk und essigsaures Blei weiss, an der Luft werden jedoch die Niederschläge braun. Essigsaures Kupferoxyd wird in der Wärme braun gefällt, in der Kälte nur gefärbt und erst durch Zusatz von Ammoniak erscheint ein Niederschlag. Auch salpetersaures Silber giebt unter ähnlichen Umständen einen schwarzen, in Ammoniak und Salpetersäure auflöslichen Niederschlag. Essigsaurer Baryt und Leimlösung werden nicht gefällt. Die freie Säure enthält 1 At. Wasser. Die Säure des im *Vacuo* getrockneten Bleisalzes ist wasserfrei. Erstere besteht aus 61,7 C, 4,7 H, 33,6 O, letztere aus 62,5 C, 4,7 H, 32,8 O. Die Säure ist also $= C_{15} H_{10} O_5 + Aq$.

28) Japonsäure (*acidum japonicum*, *acide japonique*, *japonic acid.*)

Durch Behandlung mit Alkalien an der Luft geht die Catechusäure in diese Säure über. Wenn man Catechusäure in überschüssiger Kalilauge löst, die Lösung einige Tage in der Wärme an der Luft stehen lässt, dann mit Essigsäure in Ueberschuss versetzt, zur Trockniss abdampft und den Rückstand mit Alkohol auszieht, bleibt saures japonsaures Kali ungelöst, welches man durch Abwaschen mit Alkohol reinigt, in Wasser auflöst und durch Salzsäure möglichst genau zersetzt. Je mehr Salzsäure überschüssig ist, desto unvollständiger fällt die Japonsäure nieder.

Die Säure ist schwarz, in kaltem Wasser kaum, dagegen, wenn sie auch feucht ist, in heissem Wasser ziemlich löslich. Beim Erkalten fällt sie in schwarzen Körnern nieder. In Alkohol löst sie sich nicht. Die wässerige Lösung röthet Lakmus.

Die Japonsäure besteht aus 61,3 C, 4,3 H, 34,4 O. An Silberoxyd gebunden, verliert sie 1 At. Wasser. Sie ist also $= C_{12} H_4 O_4 + Aq$.

Ihre Salze krystallisiren nicht, sondern trocknen zu harten Massen ein. Ein neutrales Kalisalz erhält man durch Kochen des oben erwähnten sauren Salzes mit Kaliüberschuss und Entfernung des überschüssigen Kalis durch Weingeist. Die Lösung dieses Salzes fällt die Salze der Erden schwarz (in Salpetersäure unlöslich), schwefelsaures Kupferoxyd dunkelgrün, salpetersaures Silber schwarz. Essigsäure fällt aus der Lösung keine Japonsäure, dampft man aber mit überschüssiger Essigsäure ab, so entsteht saures japonsaures Kali.

29) Rubinsäure (*acidum rubinicum, acide rubinique, rubinic acid*).

Bildet sich durch Behandlung von Catechus mit kohlensaurem Kali. Man lässt eine Lösung der ersteren in letzterem an der Luft stehen, dunstet dann im *Vacuo* ab, pulvert die getrocknete Masse fein, lässt sie mit kaltem Wasser stehen, filtrirt nach einiger Zeit, sättigt die Lösung mit Essigsäure, wobei Kohlens. entweicht, und vermischt sie schnell mit Weingeist, wodurch das rubinsaure Kali niederfällt. Bei der ganzen Darstellung ist Wärme und Luftzutritt möglichst zu vermeiden, weil sich sonst Japonsäure bildet; ein Essigsäureüberschuss verhindert die vollständige Fällung des rubinsauren Kalis. Das rubinsaure Kali, mit Alkohol ausgewaschen, ist ein in Wasser lösliches Salz, dessen Lösung mit Erd- und Metallsalzen rothe, beim Auswaschen etwas in Wasser lösliche Niederschläge giebt. Zersetzt man das rubinsaure Kali durch Salzsäure, so besteht der Niederschlag aus Japonsäure. Man kennt also die freie Rubinsäure nicht. Nach dem Silbersalze besteht die Säure aus 58,5 C, 3,2 H, 38,3 O $= C_{18} H_{12} O_9$.

30) Chinagerbsäure (Eisengrünfällender Gerbstoff zum Theil, *acidum cinchotannicum*.)

[In den Chinarinden kommt, wahrscheinlich mit den Alkaloiden verbunden, eine besondere Varietät des Gerbstoffs vor, welche sich von Eichengerbsäure dadurch unterscheidet, dass sie Eisenoxydsalze grün fällt, von der Catechugerbsäure aber dadurch, dass sie Brechweinsteinlösung niederschlägt. Man kann sie nicht, wie die anderen, durch Aether darstellen. Am besten ist es, die Chinarinde mit salzsäuerlichem Wasser auszuziehen, den Auszug mit frischgefälltem Magnesiahydrat zu kochen, den Niederschlag (welcher

auch die Alkaloide enthält) in Essigsäure zu lösen und aus der Lösung die Gerbsäure durch Bleizucker zu fällen. Man zersetzt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, dampft unter der Luftpumpe ab und reinigt den Gerbstoff durch Auflösung in Aether.

Die Chinagerbsäure ist etwas gelblich und verhält sich, namentlich auch in Beziehung auf Leimlösung und thierische Haut, wie die Eichengerbsäure, nur fällt sie Eisenoxydsalze grün. Ihre Lösung zersetzt sich an der Luft und setzt unter Absorption von Sauerstoff einen rothen Körper, Chinaroth, ab. Das Chinaroth ist etwas in Wasser mit gelber Farbe, in Essigsäure mit rother Farbe löslich. Auch beim Abdampfen einer Chinagerbstofflösung an der Luft bildet sich Chinaroth. Die auflöslichen chinagerbsauren Salze zersetzen sich an der Luft ebenfalls unter Sauerstoffabsorption und es bilden sich kohlensaure und chinarothsaure (?) Salze. Es ist aber noch gar nicht untersucht, ob das Chinaroth in einem ähnlichen Verhältnisse zur Chinagerbsäure steht, wie Gallussäure zur Eichengerbsäure, auch kennt man weder die Zusammensetzung des Chinagerbstoffes, noch des Chinaroths. *)]

31) Kinogerbsäure (Eisengrünfällender Gerbstoff zum Theil, *acidum coccotannicum.*)

[Aus dem *Gummi Kino* wird durch Auslaugung mit Wasser, Fällung des Auszugs durch Schwefelsäure, Auflösung des ausgewaschenen Niederschlags in heissem Wasser, Ausfällung der Schwefelsäure aus der erkalteten Lösung durch Barytwasser, Filtration und Abdampfung im *Vacuo* eine rothe, durchsichtige, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether fast unlösliche, rein adstringirende Masse gewonnen, deren wässerige Lösung durch Säuren gefällt wird und sich an der Luft unter Bildung eines hellrothen Absatzes zersetzt. Brechweinsteinlösung fällt sie nicht, aber Leimlösung roth, Eisenoxydsalze dunkelgrün, Bleizucker braunroth.

Einen ebenfalls Brechweinsteinlösung nicht fällenden und sich an der Luft zersetzenden, sonst der Chinagerbsäure sehr ähnlichen Gerbstoff erhält man, wenn der wässerige Auszug der inneren Rinde von Tannen und Fichten durch Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

---

*) Die Chinagerbsäure bildet einen Hauptbestandtheil der Chinaextracte, von denen jedoch erst im letzten Abschnitte unter Chinarinden gehandelt werden kann.

Anm. des Uebers.

Auch das Campecheholz (*lignum Campechianum* s. den letzten Abschnitt) scheint einen eigenthümlichen Gerbstoff zu enthalten. *)]

---

*) Die beiden Hauptarten des Eisen grünfällenden Gerbstoffs bilden die Hauptmasse der unter den Namen *Catechu* und *Kino* in der Medicin angewendeten Pflanzenextracte, welche am besten hier abgehandelt werden, da man über deren Ursprung noch nicht durchgängig gewiss ist. Dass ächte *Catechu* oder *terra japonica* ist nach den übereinstimmenden neueren Nachrichten stets ein durch Auskochen des inneren Holzes von *Acacia* (*Mimosa*) *Catechu* gewonnenes Extract, welches 3—4 Unz. schwere, runde, plattgedrückte mit Samen bestreuete Kuchen bildet, bestehend aus einer chocoladenbraunen, zerreiblichen, im Munde zerfliessenden und adstringirend schmeckenden Substanz. Man hat nach Farbe und Consistenz verschiedene Sorten unterschieden. Sie kommen alle aus Bengalen, wenigstens ist Davy's Annahme, dass es auch eine Bomboy-Sorte gebe, widerlegt worden. Statt dieses ächten Catechu ist jedoch längere Zeit fast ausschliesslich das durch Auskochen der Blätter von *Nauclea Gambir* (*Cinchona Cattucambar*) gewonnene Extract in den Handel gekommen, welches kleine braune viereckige Stücken bildet und durch Thon, mit einem adstringirenden Decocte getränkt, nachgeahmt wird. Der Saft der *Acacia Catechu* kommt jedoch keineswegs als Catechu in den Handel. Er unterscheidet sich auch dadurch von den obigen Sorten, dass er Gallussäure und Eichengerbstoff enthält, während jene Catechugerbstoff und Catechusäure enthalten. Dadurch ist auch erwiesen, dass das Gambir-Catechu oder Kattukambar, nicht *Kino* ist, für welches man es auch gehalten hat, da ächtes *Kino* keine Catechusäure sondern Kinogerbstoff enthält. Im Gambir-Catechu ist die Catechusäure eigentlich zuerst von Nees v. Esenbeck nachgewiesen worden (als harziger, weisser, in kaltem Wasser unlöslicher, eisengrünender Gerbstoff). Im ächten Catechu ist wohl Davy's eigenthümlicher Extractivstoff für Catechusäure zu nehmen — später hat sie Büchner darin als Tanningensäure nachgewiesen. Das Catechu besteht aus Gerbstoff (34—50 p. C.), Catechusäure (welche zusammen mit dem oben erwähnten rothbraunen Stoffe Davy's eigenthümlichen Extractivstoff bildet; 34—36 p. C.), etwas Gummi, Kalk, Thonerde, Sand. Es ist natürlich um so vorzüglicher, je ausschliesslicher es aus den beiden ersten Stoffen besteht; es muss daher bei Auflösung in sehr vielem Wasser oder in Alkohol nur wenig Rückstand lassen; ein Aufguss mit wenigem Wasser wird natürlich fast nur Gerbstoff enthalten und steht zu der Catechugerbsäure in demselben Verhältniss, wie Galläpfelaufguss zu Eichengerbsäure. — Aehnliches gilt von der officinellen Catechutinctur, welche auch die Catechusäure enthält, schön rothbraun ist und durch Wasser kaum getrübt wird. Mit Rücksicht auf die angegebenen Verschiedenheiten in den Reactionen lässt sich daher Catechuaufguss anwenden wie Galläpfelaufguss. In medicinischer Hinsicht wird wohl kein Unterschied sein, als dass Catechuaufguss noch etwas

32) Künstliche Gerbsäuren.

[Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure und Salpetersäure auf Pflanzenstoffe bilden sich zuweilen Substanzen, welche mit dem Gerbstoff darin übereinkommen, dass sie Leimlösung fällen. Da sie Produkte der

---

reiner ist. Ueber die durch Aether aus Catechu von Doebereiner erhaltenen Krystalle s. oben. Catechu war namentlich sonst ausserordentlich in Anwendung und in den verschiedensten Formen; man muss dabei dieselben Stoffe vermeiden, wie bei Eichengerbstoff. Officinell ist jetzt nur noch die *tinctura Catechu* (nämlich bei uns); die meisten sonst gebräuchlichen Verbindungen enthalten nur noch andere aromatische und adstringirende Stoffe. Dass Verbindungen mit Kalkwasser oder gar mit *acetum plumbicum*, wie sie auch vorkommen, unchemisch sind, geht aus dem früher Gesagten hervor. — Das Kattukambar von *Nauclea Gambir* scheint sich fast eben so zu verhalten und der von Nees v. Esenbeck angegebene rothe Gerbstoffabsatz ist wohl derselbe, wie der unlösliche rothbraune Rückstand des ächten Catechu. — Weniger Sicherheit herrscht über das *Kino* oder *Gummi Kino*. Man scheint hauptsächlich vier Arten *Kino* unterscheiden zu können: a) ostindisches; dieses ist wahrscheinlich das oben erwähnte Kattukambar von *Nauclea Gambir*, also kein ächtes *Kino*. Es kommt in verschiedenen Sorten, meist in kleinen, spröden, dunkelbraunen, zerreiblichen Stücken vor, welche sich nur zu $\frac{2}{3}$ in Wasser lösen und deren Tinctur sich wie Catechutinctur verhält; nach einigen ist es doch dieses unächte Kino, welches man jetzt in den Apotheken hat. Die Ph. Dubl. leitet jedoch das ostindische *Kino* von *Butea frondosa* Roxb. ab. b) afrikanisches, von Senegal, Saft des *Pterocarpus erinaceus* oder *Senegalensis* — nach mehreren das jetzt im Handel vorkommende Kino. c) westindisches, von *Coccoloba uvifera* (Beeren und Stengel); diese, in kleinen, spröden fast schwarzen Stückchen mit glänzendem Bruche und rothbraunem Striche vorkommende Sorte, ist diejenige, welche von Berzelius für die ächte gehalten wird — wenigstens soll der oben beschriebene Kinogerbstoff davon herrühren; d) neuholländisches, von *Eucalyptus resinifera*. Diese Sorte, welche grosse, chocoladenbraune Stücken von glasigem Bruche bildet, sich nur zur Hälfte in Wasser, und zu $\frac{3}{4}$ in Alkohol löst, ist wahrscheinlich kein Kino. Mehrere Swietenien geben auch kinoähnliche Extracte. Bei dieser Unsicherheit kann man sich nur an die Qualität des Produktes halten. Ein gutes Kino bildet kleine, eckige, glänzende, fast schwarze, zerreibliche Stückchen, welche auf der Zunge zerfliessen, rein zusammenziehend schmecken und ein rothes Pulver geben. Da es fast nur aus Gerbstoff und einem Extractivstoff (vielleicht der Catechusäure analog?) besteht, so muss es sich bis auf einen verhältnissmässig geringen Rückstand von Schleim u. s. w.

zunächst auf den Wasserstoff gerichteten zerstörenden Wirkung der concentrirten unorganischen Säuren sind, welche am Ende auf Ausscheidung des Kohlenstoffes gerichtet ist,*) so sind sie bei ziemlich verschiedenartigen Stoffen gleicher oder ähnlicher Natur.

Hatchet erhielt mit Oel, Talg, Kampher, Terpentin und vielen Harzen und Balsamen viel, mit Wachs und Gummi wenig, mit Gummi, Zucker und andern durch Salpetersäure viel Oxalsäure liefernden Stoffen keinen künstlichen Gerbstoff. Man erhält denselben durch Maceration der Pflanzensubstanz mit Schwefelsäure und Erwärmung bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt. Aus der kohligen Masse wäscht man die Schwefelsäure weg und zieht dann durch Alkohol die künstliche Gerbsäure aus. Ungelöst bleibt eine schwefelsäurehaltige Kohle. Die künstliche Gerbsäure bildet ein schwarzbraunes, in Wasser und Alkohol lösliches, stickstofffreies Extract, welches von concentrirter Schwefelsäure weiter verkohlt, von Salpetersäure in eine andere Gerbsäure übergeführt wird und dessen Lösung Leimlösung fällt, Häute etwas gerbt, auch mit mehreren Metallsalzen braune Niederschläge giebt.

Salpetersäure giebt mit sehr kohlenstoffreichen Stoffen, auch mit der oben beschriebenen Gerbsäure einen anderen künstlichen Gerbstoff, der am reinsten durch anhaltende Behandlung ausgelaugten Holzkohlenpulvers mit Salpetersäure erhalten wird. Dabei bleibt ein schwarzes, zerreibliches Skelet zurück und die Auflösung enthält künstliche Gerbsäure; man verdünnt sie nach einiger Concentration mit Wasser, wodurch ein schwarzes Pulver (vielleicht mit dem erwähnten schwarzen Skelet identisch) niederfällt, filtrirt und verdampft zur Trockne. Diese Gerbsäure ist schwarz, geruchlos, von zusammenziehendem Geschmack, reagirt sauer, löst sich in Wasser und Alkohol, enthält Stickstoff und giebt daher auch bei trockener Destillation ammoniakalische Produkte. An der Luft verändert sie sich nicht; mit Säuren verbindet sie sich, wie Eichengerbsäure; von Leimlösung wird sie gefällt und die vom

---

in Alkohol mit rothbrauner Farbe lösen; auch in sehr vielem Wasser muss das meiste auflöslich sein. Von dem Aufgusse und sonst gilt hier dasselbe, wie beim Catechu, auch die Anwendung ist dieselbe. Das sonst officinelle *Alumen kinosatum*, ist ein styptisches Pulver, mechanisches Gemenge von Alaun und Kino. Catechu und Kino werden sich auch oft gegenseitig substituirt. — Sowohl Catechu als Kino werden in der Hitze weich, schmelzen am Ende, blähen sich auf und verbrennen schwer mit Hinterlassung einer Asche, welche nicht bedeutend sein darf und Kalk, Thonerde, Eisenoxyd und Kieselerde enthält. — Etwa vorkommende absichtliche Verfälschungen und Nachahmungen werden sich hiernach leicht erkennen lassen. Anm. d. Uebers.

*) Daher die Schwärzung der meisten Pflanzenstoffe durch concentr. Schwefelsäure. Anmerk. d. Uebers.

Niederschlage abfiltrirte Lösung giebt beim Abdampfen einen dem Dammerdeextract ähnlichen Rückstand. Sättigt man sie mit Kali, so lässt sie sich aus der Lösung nicht wieder erhalten, da sie sich in die bald abzuhandelnden beiden Quellsäuren und eine eigenthümliche, gelbe, extractförmige Substanz zersetzt hat. — Das erwähnte kohlige Skelet löst sich sehr schwer in Wasser, besser in Alkohol. Nach Verdunstung der letzteren bleibt es als braunes, sauer reagirendes Extract zurück, welches sich in Ammoniak, kohlensauren und essigsauren Alkalien auflöst. Diese Auflösungen enthalten dann drei stickstoffhaltige Quellsäuren in Verbindung mit Alkali und jene gelbe Substanz.

Aus Indigo, Harzen u. s. w. erhält man durch Behandlung mit Salpetersäure neben anderen Produkten auch Substanzen von ähnlichen Eigenschaften, wahrscheinlich Verbindungen der oben beschriebenen künstlichen Gerbsäure mit anderen Stoffen.]

33) Humussäure, Humin (Ulmin, Ulminsäure; *acidum humicum, huminum, acide ulmique, ulmic acid.*)

[Bei der Verwesung organischer Körper an der Luft (Bildung der Dammerde, des Torfes), bei langedauernder Einwirkung der Schwefelsäure und der Alkalien auf Holz, der verdünnten Säuren und Alkalien auf Zuckerlösung, bei unvollkommener Zerstörung der Vegetabilien durch Hitze u. s. w., bildet sich ein allen diesen Fällen gemeinschaftliches Zersetzungsprodukt, welches in zwei Modificationen vorkommt, von denen die eine deutlich saure Eigenschaften hat. Es ist sogar nicht unwahrscheinlich, dass dieser Stoff einen wesentlichen Theil jenes Extractabsatzes (*Apothema*)*) ausmache, welches sich durch allmählige Zersetzung vieler vegetabilischen Extracte und des Gerbstoffs bildet. Dieser Stoff bildet in seinen beiden Modificationen einen Hauptbestandtheil der Dammerde (Humus) und des Moders und gehört, wie die oben beschriebenen künstlichen Gerbstoffe und die im folgenden Abschnitte zu behandelnden Quellsäuren unter die allgemeinen, den Uebergang zur anorganischen Natur bildenden Zersetzungsprodukte organischer Körper. In dem den Zersetzungen gewidmeten Abschnitte mehr hiervon. Die Humussäure ist noch gar nicht von allen Seiten vollständig untersucht. Ihr alter Name Ulmin rührt davon her, dass man glaubte, der zuweilen von den Ulmen ausgeschwitzte Stoff (s. Pflanzenschleim), welcher vielleicht an der Luft zum Theil in Humussäure übergehen mag, sei identisch mit dem Stoffe der Dammerde.

---

*) Vergl. den Abschnitt Extracte. Anm. d. Uebers.

Man kann die Humussäure aus der Dammerde (s. d.), in der sie grösstentheils an Basen gebunden vorkommt, ausziehen. Leichter gewinnt man sie durch Erhitzung von Kalihydrat mit Sägespänen, Ausziehen der homogen gewordenen Masse mit Wasser und Zersetzen des so erhaltenen humussauren Kalis durch Schwefelsäure. Das Verhältniss ihrer beiden Modificationen lässt sich am besten studiren wenn man 10 Theile Rohrzucker mit 1 Theil Schwefels. und 30 Theilen Wasser an der Luft unter Ersatz des verdunstenden Wassers und Entfernung des sich bildenden braunen Schaumes längere Zeit kocht. Dieser Schaum wird mit Wasser ausgewaschen und getrocknet; er besteht aus Schuppen und einem Pulver. Erstere sind Huminsäure, letzteres Humin; erstere reagirt sauer und löst sich in Alkalien, letzteres ist neutral und in Alkalien unlöslich. Durch Kochen in Wasser geht die Humins. in Humin über.

Weder die Eigenschaften des Humins noch der Humins. sind mit grosser Genauigkeit studirt. Die Säure ist im wasserfreien Zustande ein schwarzbraunes, schuppiges, in Wasser fast ganz unlösliches Pulver. Frisch aus ihren Verbindungen mit Alkalien gefällt, enthält sie Hydratwasser und ist dann etwas in Wasser und Weingeist löslich und röthet Lakmus schwach. An der Luft erhitzt verbrennt sie, bei trockener Destillation liefert sie Essigsäure, Kohlens., brenzliche Stoffe und einen kohligen Rückstand. Die Huminsäure löst sich leicht in Alkalien, treibt selbst in der Wärme die Kohlens. aus. Diese Lösungen schäumen beim Schütteln, geben mit Säuren einen schwarzbraunen, mit Erd- und Metallsalzen ebenfalls dunkle unlösliche Niederschläge.]

Nach Malagati besteht Huminsäure sowohl, als Humin aus 57,8 C, 4,7 H, 37,8 O, d. h. die drei Elemente im Verhältnisse 2 : 2 : 1. Es ist daher erklärlich, dass sich gleichzeitig mit Humin oft Ameisensäure bildet, welche sich nur durch 2 Atome Sauerstoff unterscheidet. Nach der Untersuchung einiger Salze scheint das Atomgewicht der wasserfreien Huminsäure jedoch 4060 – 4146 zu sein, [und demnach würde man (mit Berzelius) die freie Säure als ein Hydrat $= C_{32} H_{30} O_{15} + H_2 O$ ansehen dürfen. Vielleicht beruht dann die Umwandlung in das isomerische, indifferente Humin auf der Rückführung in die einfachere Verbindung $C_2 H_2 O$. Uebrigens lässt sich die Bildung der Huminsäure aus den Zuckerarten, der Stärke, der Holzfaser ganz einfach durch Wasserentziehung erklären, wie an den einzelnen Orten nachgewiesen werden soll. Man vergleiche übrigens zu diesem ganzen Abschnitte den später folgenden Artikel von der Fäulniss.

34) Quellsäure (*acidum crenicum*, *acide crénique*, *crenic acid.*)

[Die sogenannten Quellsäuren, so genannt, weil sie von Berzelius zuerst im Wasser der *Porla*-Quelle nachgewiesen wurden, gehören ebenfalls unter die Substanzen, welche aus der Zersetzung und Verwesung organischer, und namentlich stickstoffhaltiger Körper hervorgehen; sie finden sich sehr häufig in Quellwässern aufgelöst und in den Absätzen derselben — oft an Eisenoxyd gebunden — und geben diesen eine gelbe Färbung. Möglicherweise gehört alles, was in den Mineralwasseranalysen als Extractivstoff vorkommt, hierher. Im Raseneisenerze finden sich diese Säuren an Eisen gebunden und jedenfalls ist ihre Verbreitung eine sehr bedeutende; man kennt sie aber noch unvollständig. Die künstliche Bildung der Quellsäuren durch Behandlung des künstlichen Gerbstoffes mit Alkalien ist oben erwähnt worden.]

Im Allgemeinen erhält man diese Säuren durch Behandlung des ockrigen Absatzes derjenigen Quellen, in denen man sie vermuthet, mit verdünnter Kalilauge. Man kocht damit so lange, bis das Eisenoxyd sich in Hydratflocken verwandelt hat, filtrirt die tiefbraune Auflösung, übersättigt sie mit Essigsäure und fällt sie mit essigsaurem Kupferoxyd, so lange ein brauner Niederschlag fällt. Dieser ist quellsatzsaures Kupfer. Man filtrirt dieses ab, macht die Flüssigkeit durch kohlensaures Ammoniak alkalisch und fällt wieder mit essigsauren Kupfer; jetzt fällt das quellsaure Kupfer mit grünlichweisser Farbe heraus. Man erwärmt einige Zeit, filtrirt dann den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, rührt ihn mit etwas Wasser an, zersetzt durch Schwefelwasserstoff und dampft die Flüssigkeit im *Vacuo* ab. Die Säure ist jetzt gelblich braun und hinterlässt bei Auflösung in Alkohol gewöhnlich noch quellsauren Kalk. Um diesen ganz zu entfernen, löst man die Säure wieder in Wasser auf, fällt durch essigsaures Blei und zersetzt den Niederschlag abermals durch Schwefelwasserstoff. Durch Abdampfen im *Vacuo* erhält man die Säure jetzt als gelbe, durchsichtige, nicht krystallisirbare Masse, von scharfem, anfangs säuerlichem, später zusammenziehendem Geschmacke. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, die wässerige Lösung wird an der Luft braun, indem sich Quellsatzsäure bildet. Von Salpetersäure wird sie nicht verändert. Durch trockene Destillation liefert sie eine saure Flüssigkeit und ein bräunlichgelbes Oel; Kali entwickelt aus den Produkten Ammoniak. Die Salze der Quellsäure sind sämmtlich unkrystallisirbar, extractähnlich, meist in Wasser löslich, in absolutem Alkohol unlöslich; an der Luft gehen sie in quellsatzsaure Salze über. Unlöslich sind das Eisenoxyd-, Bleioxyd-, Silberoxydsalz — letzteres schwärzt sich nicht am Lichte. Die unlöslichen

Salze lösen sich meist im Ueberschuss der Quellsäure und anderen Säuren. Am verbreitetsten sind die löslichen Verbindungen mit Kalk und Eisenoxydul.

35) Quellsatzsäure (*acidum apocrenicum, acide apocrénique, apocrenic acid.*)

Die Bildung dieser Säure aus der Quellsäure, so wie die Darstellung des quellsatzsauren Kupferoxyds ist oben erwähnt worden. Man wäscht das quellsatzsaure Kupfer aus, und zersetzt es durch Schwefelwasserstoff. Dabei bleibt aber sowohl Schwefelkupfer in der Flüssigkeit, als Quellsatzsäure bei dem abfiltrirten Schwefelkupfer. Man muss daher Erstere abdampfen und mit Alkohol ausziehen, aus Letzteren aber die Quellsatzsäure durch essigsaures Kali fortwaschen und nach Abdampfung des Filtrats ebenfalls Alkohol von 0,86 anwenden, welcher quellsaures Kali ungelöst lässt. Letzteres zersetzt man durch Salzsäure. — Die Quellsatzsäure bildet ein braunes, adstringirend schmeckendes Extract, welches sich schwer in Wasser, leicht in einer Lösung von Quellsäure und in essigsaurem Kali auflöst. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch Salmiak in schwarzen Flocken niedergeschlagen. Sie giebt mit Alkalien dunkelbraune, völlig neutrale, in absolutem Alkohol unlösliche extractartige Salze. Essigsäure treibt sie aus ihren Verbindungen aus. Das quellsatzsaure Eisenoxydul ist in Wasser auflöslich.

36) Brunnensäure (*acidum puteanicum, acide putéanique, puteanic acid.*)

Haenle fand in dem ockrigen Absatze eines Brunnens bei Lahn eine eigenthümliche Quellsäure, welche er wie oben darstellte, nur dass er die mit Essigsäure angesäuerte Lösung durch Bleizucker fällte. Dieselbe ist braun, harzig, in dünnen Schichten durchscheinend, geruchlos. Sie unterscheidet sich von der Quellsäure: durch dunklere Farbe, Unlöslichkeit in absolutem Alkohol, gelblichweisse Fällung durch essigsaures Kupferoxyd — von der Quellsatzsäure: durch scharfen Geschmack, Löslichkeit in Wasser und Nichtfällbarkeit durch Salmiak aus dieser Lösung. Sonst verhält sie sich, namentlich bei trockener Destillation wie jene. Das Eisenoxydulsalz ist löslich, das Eisenoxydsalz unlöslich.

[Buchner hat früher schon im Kanizer Brunnen bei Partenkirchen, später wieder im Greifenberger Wasser eine an Natron gebundene Quellsäure aufgefunden, — welche er provisorisch Kanizsäure nannte. Diese Säure ist nur im Natronsalze bekannt. Das Salz ist gelb, extractähnlich, in Weingeist löslich, wird von Silberlösung wie quellsaures Natron, dem es bis hie-

her gleich ist, gefällt, Salzsäure fällt aber die Säure aus, welche demnach in Wasser unlöslich wie Quellsatzsäure ist. Die Säure wird aber auch durch Essigsäure aus dem Natronsalze geschieden, wodurch sie sich von beiden unterscheidet.]

37) Amygdalinsäure (*acidum amygdalinicum*, *acide amygdalinique*, *amygdalinic acid*)

[Die Amygdalinsäure, (welche man ja nicht mit der unter den zusammengesetzten Säuren als Fromobenzoylsäure vorkommenden Mandelsäure verwechseln darf*) bildet sich nur bei der Zersetzung des Amygdalins, eines später abzuhandelnden, sehr wichtigen Stoffes, mit Alkalien.] Amygdalin lässt sich in kaltem Barytwasser ohne Zersetzung auflösen. Kocht man aber, so entwickelt sich Ammoniak und, wenn das Kochen an der Luft geschieht, entsteht eine Trübung von kohlensaurem Baryt. Wenn sich kein Ammoniak mehr entwickelt, so fällt man durch Kohlensäure den Barytüberschuss, filtrirt und dampft ab. Man hat nun neutralen amygdalinsauren Baryt als eine gummiartige Masse welche bei 140° Wasser ausgiebt, in höherer Wärme weiss wird, sich pulverisiren lässt, aber mit grosser Begierde 4—7 p. C. Wasser an der Luft anzieht. Zersetzt man die wässerige Auflösung dieses Barytsalzes mit verdünnter Schwefelsäure und dampft die Flüssigkeit ab, so erhält man einen schwach sauren Syrup, der bei völliger Eintrocknung gummiartig wird, bei längerem Stehen in der Wärme aber Spuren von Krystallisation zeigt. Die Säure zerfliesst an der Luft, löst sich leicht in Wasser, nicht in Aether und absolutem Alkohol. Durch Erhitzung mit Braunstein und Schwefelsäure giebt sie Ameisensäure, Kohlensäure und Bittermandelöl (s. d.).

Nach der Analyse des neutralen Barytsalzes (bei 100° getrocknet) besteht die Säure aus 52,8 C, 5,6 H, 41,6 O = C_{40} H_{52} O_{24}. Atomgewicht 5731,5. Bei Amygdalin wird man sehen, dass die Amygdalinsäure mit Wahrscheinlichkeit als zusammengesetzte Säure betrachtet werden kann. Alle Salze der Amygdalinsäure, welche sich durch Behandlung mit Braun-

*) Thomson selbst ist in diesen Fehler verfallen, indem er Winklers ältere, empirische Methode, die Mandelsäure, — welche man freilich *acidum amygdalicum* nennen musste, ehe ihr wahrer Name entdeckt wurde — darzustellen, hier aufnimmt. Er hätte auch die Amygdalins. sonst lieber *amygdalinic acid* genannt, als *amygdalic acid*. Auch im Verfolge des Artikels vermengt er die Eigenschaften der Amygdalins. und der Mandels. und beschreibt sogar die von Winkler dargestellten mandelsauren Salze als amygdalinsaure. Anm. d. Uebers.

stein und Schwefelsäure wie die Säure selbst zersetzen, sind auflöslich, bis auf ein Bleisalz, welches durch Versetzung des amygdalinsauren Baryts mit essigsaurem Blei und Fällung des Gemenges mit Ammoniak erhalten wird. Wird amygdalinsaurer Baryt durch schwefelsaures Silber zersetzt, so fällt der schwefelsaure Baryt durch reducirtes Silber braun gefärbt nieder.

38) Asparaginsäure (Spargelsäure, *acidum asparaginicum s. asparticum, acide asparagique, aspartique, aspartic acid.*)

[Robiquet fand in den Spargelkeimen eine eigenthümliche, von ihm Asparagin genannte Substanz. Henry und Plisson zeigten später, dass der von Link aus der Althäwurzel gewonnene, sogenannte Schleim, so wie Bacon's Althäin*) damit identisch seien. Dieselbe Substanz kann man auch aus der *rad. Symphyti*, *rad. Glycyrrhizae* (*Agedoït* Caventou's) und den Kartoffeln darstellen. Man fand, dass dieser Körper bei Behandlung mit Säuren und Alkalien, Ammoniak und eine eigenthümliche Säure, Asparaginsäure, gebe und spätere Untersuchungen machten es mehr als wahrscheinlich, dass das Asparagin nichts als eine besondere Modification des asparaginsauren Ammoniaks sei. Wir handeln daher das Asparagin hier mit ab.

Die Frage, ob das Asparagin in den oben genannten Pflanzentheilen schon fertig gebildet vorkomme, oder ob es erst bei den Versuchen zur Gewinnung gebildet werde, ist noch nicht entschieden. — Nach Robiquet setzt sich das Asparagin, gemengt mit Zucker von selbst beim Stehenlassen des ausgepressten Spargelkeimsaftes ab. — Aus der *rad. Alth.* wird es nach Pelouze und Bouthon erhalten, wenn man die geschälten Wurzeln in Stücke schneidet, mit kaltem Wasser (nach Henry und Plisson mit lauem) übergiesst, nach 48 Stunden abseiht, die Flüssigkeit eindickt und zur Krystallisation hinstellt. Die Mutterlauge soll, wegen des beim Schälen der Wurzel gebrauchten Kalkes, alkalisch reagiren. Régimbeau und Vergnes erhielten auf diese Weise nur einmal etwas Asparagin, gewöhnlich ein Magnesia- oder Kalksalz**) und eine eigenthümliche alkalische Substanz. Wittstock hat

*) Dieses wird jedoch insofern wieder zweifelhaft, als Régimbeau und Vergnes unabhängig von einander behaupten, nach dem von Pelouze und Boutron angegebenen Verfahren für Gewinnung des Asparagins kein solches, sondern eine eigenthümliche alkalische Substanz erhalten zu haben, die sie wieder Althäin nennen. — Bacon gab schon als Eigenschaft seines Althäins an, dass es Veilchensyrup grüne.
Anm. des Uebers.

**) Nach Wittstock kommt in der Althäwurzel fertige asparaginsaure Magnesia vor. Anm. des Uebers.

nun behauptet, der wässerige Auszug der Wurzel liefere dann erst Asparagin, wenn er in saure Gährung gerathe und um so mehr, je mehr die Gährung fortschreite; unterlasse man die Gährung, oder sättige die freie Säure (deren Gegenwart Pelouze und Boutron ganz läugnen) durch Kalk, so erhalte man kein Asparagin, eben so wenig wenn man die Wurzel erst mit Alkohol und dann mit Wasser behandle*). Letzteres läugnet Pelouze bestimmt. Régimbeau giebt aber in Bezug auf Darstellung des Asparagins aus *Asparagus acutifolius* ebenfalls an, dass man nur nach vorgängiger Gährung Erfolg habe**) Loewig hat indessen durch Ausziehung des nach Wittstock gegohrenen Althäwurzelextracts mit Weingeist kein Asparagin erhalten. — Gerade diese widersprechenden Angaben scheinen doch für die Annahme zu sprechen, dass das Asparagin sich erst bei Einwirkung des Wassers bilde; aber es ist noch nicht bekannt, unter welchen Bedingungen und aus welchen anderen Stoffen; Alkohol scheint wenigstens, indem es nach Wittstock Rohrzucker (durch dessen Veränderung nach ihm das Asparagin entsteht) auszieht, dadurch die Grundlage nicht zu entfernen. In dieser Beziehung sind also noch Versuche anzustellen. — In jedem Falle ist das Asparagin durch Umkrystallisiren zu reinigen. Man erhält aus Althäwurzel 1—2 p. C.

Das reine Asparagin bildet farblose (nicht grüne) Octaëder und sechsseitige Prismen ohne Geruch und von sehr schwachem fleischbrühähnlichen Geschmacke. Es löst sich in 58 Theilen kaltem Wasser, noch besser in Weingeist, dagegen gar nicht in wasserfreiem Alkohol und Aether. Bei 90—120° verliert das krystallisirte Asparagin 12,1—12,5 p. C. Wasser und zerfällt zu Mehl. Durch trockene Destillation giebt es alkalische Produkte. Die wässerige Lösung (welche nach Régimbeau sauer reagiren soll) geht an der Luft unter erhöhtem Drucke in gewöhnliches asparaginsaures Ammoniak über. Säuren scheiden Asparaginsäure aus — doch fällt

---

*) Er schreibt demgemäss vor, den wässerigen Auszug der Althäwurzel sauer werden zu lassen, mit kochendem Alkohol auszuziehen, den Auszug zum Absetzen hinzustellen, zu filtriren und dann das Asparagin in der Kälte zur Krystallisation zu bringen. Aus der Mutterlauge wird der Rest durch ein umständlicheres Verfahren erhalten, welches wir füglich übergehen können. Anm des Uebers.

**) Er lässt die ganzen Spargelkeime einige Tage gähren, presst dann den Saft aus, klärt ihn, dampft ab — wo dann das Asparagin unmittelbar krystallisirt. Das ausgepresste Mark liefert durch Auskochen mit Wasser noch mehr Asparagin, wenn man die gummösen Theile des Decocts vorher durch wässerigen Weingeist niederschlägt. *Asparagus acutifolius* liefert mehr Asparagin als *Asp. officinalis*, welcher auch länger gähren muss. Doch erhält man es aus letzterem weniger durch asparaginsauren Kalk oder Magnesia verunreinigt. Anm. d. Uebers.

die Lösung des Asparagins Metallsalze nicht. Verdünnte Kalilauge löst das Asparagin unverändert, kocht man aber mit concentrirter Kalilösung, so bildet sich unter Ammoniakentwicklung asparaginsaures Kali. Kocht man das Asparagin mit Barythydrat, so entwickelt sich Ammoniak; filtrirt man nach Beendigung der Ammoniakentwicklung kochend heiss, fällt den Baryt durch Schwefelsäure aus und filtrirt schnell, so scheidet sich beim Erkalten reine Asparaginsäure aus. Man kann auch Bleioxyd statt des Barythydrats benutzen.

Die Asparaginsäure bildet perlmutterglänzende, geruch- und geschmacklose Blättchen, welche sich in 128 Theilen kalten Wassers und weit leichter in kochendem Wasser, dagegen nicht in absolutem Alkohol lösen. Sie wird von Salzsäure und Salpetersäure gar nicht, von Schwefelsäure erst in der Hitze zersetzt und giebt bei zerstörender Destillation ammoniakalische Produkte. Mit den Basen giebt sie meist lösliche Salze, welche sich durch einen fleischbrüheähnlichen Geschmack auszeichnen. Das Kalisalz krystallisirt nicht, das Natronsalz leicht, das Ammoniaksalz schwierig. Die Lösungen dieser Salze fällen basisches essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silber und salpetersaures Quecksilberoxydul, was Asparaginlösung nicht thut. Asparaginsaure Magnesia setzt sich nach Wittstock in Körnern aus den alkoholischen Mutterlaugen ab, aus welchen das nach seiner Methode aus Althäwurzel dargestellte Asparagin angeschossen ist.

Das bei 100° getrocknete Asparagin besteht aus 36,7 C, 6,1 H, 21,2 N, 36,0 O ist also = $C_4 H_8 N_2 O_3$. Die krystallisirte Asparaginsäure enthält 36,1 C, 5,4 H, 10,4 N, 48,1 O = $C_8 H_{14} N_2 O_8$; dagegen die wasserfreie Säure des Silbersalzes aus 42,1 C, 4,3 H, 12,2 N, 41,47 O besteht, also = $C_8 H_{10} N_2 O_6$ ist — wonach in der krystallisirten Asparaginsäure zwei Atome basisches Wasser vorhanden sind. Mit diesen Analysen von Liebig stimmen die frühern von Pelouze und Boutron nahe überein. Man sieht nun, dass 1 Atom wasserfreie Asparaginsäure + 1 Atom Ammoniak = 2 Atome Asparagin sind ($C_8 H_{10} N_2 O_6 + N_2 H_6 = C_8 H_{16} N_4 O_6$). Das Asparagin scheint daher wasserfreies asparaginsaures Ammoniak zu sein, und die Abweichungen desselben vom Verhalten des wasserhaltigen asparaginsauren Ammoniaks würde man sich dann dadurch erklären, dass sich beide ähnlich zu einander verhielten, wie wasserfreies schwefligsaures Ammoniak zu wasserhaltigem. Pelouze und Boutron halten jedoch das Asparagin für ein Amid = $C_8 H_{12} N_2 O_6$ (hypothetisches Asparaginoxyd) + $N_2 H_4$ (Amid); was durch Aufnahme von $H_2 O$ allerdings in gewöhnliches asparaginsaures Ammoniak übergehen würde. Sie nennen es daher *Asparamid* *)]

*) Eine medicinische Anwendung hat zwar das Asparagin selbst noch nicht gefunden; vielleicht aber hat es Theil an den Wirkungen des Spargels und seiner, freilich ebenfalls bei uns nicht officinellen Präparate,

Capitel III.

Fette Säuren.

[Die im folgenden Capitel zusammengestellten Säuren haben, ausser mannichfacher Uebereinstimmung der Eigenschaften, noch das gemein, dass sie sämmtlich zu denjenigen Körpern, welche man Fette oder fette Oele zu nennen pflegt, in einer gewissen Beziehung stehen; nur die zuletzt aufgeführte Oenanthsäure, welche eigentlich wohl besser im ersten Capitel bei der Baldriansäure und Zimmtsäure stände, macht davon eine Ausnahme. Möglich jedoch, dass sie, nebst den verwandten Säuren bei einigen der sogenannten ätherischen Oele eine ähnliche Rolle spielt, als die nun abzuhandelnden Säuren bei den Fetten. Ehe wir zu Beschreibung der einzelnen Säuren übergehen, ist daher Einiges über die Fette vorauszuschicken.

Alle jene Körper, welche wir Fette oder fette Oele nennen, haben die gemeinsame Eigenschaft, beim Zusammenbringen mit Alkalien, zuweilen auch alkalischen Erden und gewissen Metalloxyden, sogenannte Seifen zu bilden. Diese Seifen sind Verbindungen der im Folgenden abzuhandelnden Säuren mit der angewendeten Base. Ausgeschieden wird dabei ein andrer, anscheinend indifferenter, aber der Verbindung mit Säuren fähiger Körper, und zwar ist dieser bei den meisten Fetten Glycerin (Oelzucker), nur beim Wallrath Aethal, beim Wachs vielleicht Cerain — über alle diese Körper sehe man den Abschnitt von den fetten Oelen. Man nahm nun früher an, dass die fetten Säuren und das Glycerin Produkte der Verseifung seien. Neuere Untersuchungen haben es fast gewiss gemacht, dass sie bereits in den Fetten vorhanden, und diese Verbindungen der fetten Säuren mit Glycerin sind und zwar in der Art, dass die Säure vorwaltet — also zu der Classe der zusammengesetzten Säuren gehören. Man hat gefunden, dass die verschiedenen fetten Oele Gemenge mehrer solcher Verbindungen, die sich namentlich durch ihre Consistenz unterscheiden, darstellen, und dass davon die verschiedenen Eigenschaften der Oele abhängen — abgesehen von fremdartigen Beimengungen. Solcher einfacher, constanter Verbindungen kommen in den gewöhnlichen Oelen drei vor, Stearin, Margarin und Olein (Elain) genannt — dazu kann man auch das im Cocosnussöle vorkommende Cocin und die im Ricinusöl, Crotonöl, Sabadillsamenöl u. s. w. sich finden-

---

welche unter *Asparagus* aufgeführt werden sollen. Da es indessen nicht unmöglich ist, dass man auf den Einfall käme, dasselbe zu prüfen, so ist bei Darstellung desselben etwas länger verweilt worden.
Anm. des Uebers.

den eigenthümlichen Fette zählen. Man würde also jetzt statt Stearin besser zu sagen haben: Glycerinstearinsäure u. s. f. Vom Olein scheinen zwei bestimmte Varietäten unterschieden werden zu müssen, je nachdem es einem trocknenden, oder nicht trocknenden Oele angehört. Vielleicht sind beide ähnlich verschieden, wie Stearinsäure und Margarinsäure. Wird einer dieser Stoffe oder ein rohes Oel mit Salpetersäure behandelt, so wirkt diese nicht auf das Glycerin, sondern nur auf die damit verbundene Säure und es entsteht ein neues Fett — Elaidin, oder Glycerinelaidinsäure. Das Ricinusöl liefert unter gleichen Umständen Palmin. Die fetten Säuren werden auch zum Theil bei trockner Destillation der Fette frei. Ihr Vorkommen scheint auch nicht ganz auf die Verbindungen mit Glycerin beschränkt zu sein — wenigstens kommt nach neuern Untersuchungen von Lecanu im Blute, und nach Pelouze und Boudet im Palmöle freie Margarinsäure vor. — Wirkt Schwefelsäure in der Kälte auf ein fettes Oel, in welchem Stearin oder Margarin und Olein enthalten sind, so verbindet sich das Glycerin unverändert mit derselben zu Glycerinschwefelsäure, während auf der andern Seite sich zwei noch nicht isolirte Verbindungen der Schwefelsäure bilden, aus deren wässriger Lösung sich mit der Zeit einige eigenthümliche Säuren absetzen. So viel an diesem Orte im Allgemeinen über die Genesis der folgenden Säuren, die speciellere Beschreibung des Glycerins und der hier angegebenen Zersetzungen folgt als Einleitung zu den fetten Oelen.]

1) Stearinsäure (Talgsäure, *acidum stearicum*, *acide stearique*, *stearic acid*).

[Die Stearinsäure bildet in Verbindung mit Glycerin das Stearin oder Talgfett, den Hauptbestandtheil aller talgartigen, festeren Fette, daher es auch hauptsächlich in den thierischen Fetten vorkommt, und unter den Pflanzenölen wahrscheinlich nur in den butter- und talgartigen. Man kann die Säure natürlich durch Verseifung aller stearinhaltigen Fettarten gewinnen und diess geschieht namentlich im Grossen (zu Fabrikation der Stearin- oder vielmehr Stearinsäurelichter) sehr häufig; doch ist es so schwierig, sie ganz rein zu bekommen. Verseift man aber reines Stearin (über dessen Darstellung s. die Fette) mit Kali und zersetzt die lauwarme wässrige Lösung der entstandenen Seife durch verdünnte Salzsäure, so fällt Stearinsäure nieder, welche man mit Wasser wäscht, in heissem Alkohol löst und durch Erkalten krystallisiren lässt.

Die reine Stearinsäure krystallisirt in weissen Blättchen; schmilzt man sie — was bei 70° geschieht — so erstarrt sie in Nadeln. Sie ist geschmack- und geruchlos, im festen Zustande etwas schwerer, im flüssigen leichter als Wasser, an der Luft unveränderlich und bei vorsichtiger Erhitzung sogar

unzersetzt sublimirbar. In Wasser ist sie gar nicht, in kaltem Weingeist sehr wenig, aber sehr gut in kochendem Alkohol und kochendem Aether löslich — die Lösungen krystallisiren beim Erkalten. Die Stearinsäure ist mit Flamme brennbar. Mit Kalk der trocknen Destillation unterworfen, zerfällt sie in Kohlensäure und Stearon *). Reine Stearinsäure wird von Salpetersäure nach Pelouze und Boudet nicht in Elaidinsäure verwandelt, wie man gewöhnlich annimmt. Schwefelsäure geht mit ihr in der Kälte eine krystallinische Verbindung ein.

Die freie Stearinsäure enthält 2 Atome Wasser. In den Salzen besteht sie aus 80,0 C, 12,6 H, 7,5 O = $C_{70} H_{134} O_5$. Das Stearon unterscheidet sich von der Stearinsäure um 2 Atome Kohlensäure, daher hat man auch die Stearinsäure als $C_{68} H_{134} O + C_2 O_4$ d. h. kohlensaures Stearon, betrachtet. Mit dieser Ansicht würde allerdings die Sättigungscapacität der Säure übereinstimmen, da in den neutralen Salzen die Basis 2 Atome Sauerstoff auf ein Säureatom enthält; auch zeigen die Salze Neigung zu Bildung saurer Salze.

In kohlensauren Alkalien löst sich die Stearinsäure in der Kälte ohne Kohlensäureentwicklung (indem sich ein doppeltkohlensaures Salz bildet), bei 100° wird die Kohlensäure ausgetrieben. Durch grosse Verdünnung der so entstandenen neutralen Lösung fällt ein doppelt-talgsaures Salz nieder, welches bei wiederholter Behandlung mit grossen Mengen Wasser wieder ein dreifach und vierfach saures Salz geben soll. — Die stearinsauren Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, die anderen unlöslich. Die meisten dieser Salze sind weiss, geschmack- und geruchlos, in der Wärme schmelzbar. Eine besondere Wichtigkeit hat keines, da sie in den Seifen nur unrein vorkommen **).]

---

*) Jedoch nicht ohne alle brenzliche Nebenprodukte. Das Stearon, durch Krystallisation aus heissem Weingeist gereinigt, ist weich, weiss, von Perlmutterglanz, bei 86° schmelzbar, mit Flamme brennbar, in Wasser unlöslich. Es destillirt in der Hitze fast ganz über, wird aber durch öftere Destillation endlich in einen, dem Oleon sehr ähnlichen Körper verändert. Es besteht aus 84,8 C, 13,8 H, 1,4 O = $C_{68} H_{134} O$. Das Stearon wäre ein ausgezeichnet gutes Material zu Kerzen.
Thomson.

**) Die meisten der jetzt üblichen sogenannten Stearinkerzen enthalten nicht sowohl Stearin und Margarin, als vielmehr Stearinsäure und Margarinsäure; da es indessen bei ihrer Bereitung zunächst auf Isolirung des Stearins und Margarins ankommt, so wird darüber das Nöthige bei den fetten Oelen erwähnt werden. Anm. des Uebers.

2) Margarinsäure (*acidum margaricum*, *acide margarique*, *margaric acid*).

[Diese Säure bildet mit dem Glycerin das Margarin, welches den festen Antheil fast aller Pflanzenöle ausmacht, aber auch in den weicheren thierischen Fetten vorkommt. In Bezug auf Darstellung und Eigenschaften gilt fast ganz dasselbe, wie von der Stearinsäure, nur schmilzt die Margarinsäure schon bei 60° und ist etwas anders zusammengesetzt. Sie besteht nämlich in den Salzen aus 78,9 C, 12,3 H, 8,8 O. Man giebt dafür gewöhnlich die Formel $C_{35}H_{67}O_3$ und nimmt in der krystallisirten Säure 1 Atom Wasser und in den neutralen Salzen 1 Atom Sauerstoff in der Basis auf 3 in der Säure an. Man kann aber alles verdoppeln, wo dann die Margarinsäure $= C_{70}H_{135}O_6$ d. h. um 1 Atom Sauerstoff von der Stearinsäure verschieden ist. Das durch Destillation der Säure mit Kalk gewonnene Margaron*) ist vom Stearon durch den Schmelzpunkt (77°) verschieden und enthält nach Bussy's Analyse auch nur 1 Atom Sauerstoff mehr $= C_{34}H_{67}O$ oder $C_{68}H_{134}O_2$ — es gilt also in Bezug auf sein Verhältniss zur Margarinsäure ebenfalls das früher Erwähnte. — Auch über die Salze gilt dasselbe. Die Säure hat ihren Namen vom Perlmutterglanze des Kalisalzes.]

3) Oelsäure (Oleinsäure, Elainsäure, *acidum oleosum s. oleicum*, *acide oleique*, *oleic acid*).

[Olein bildet den flüssigeren Theil aller Fette und fetten Oele. Man stellt, da sich das Olein schwer rein erhalten lässt, die Oelsäure am besten dar, indem man ein oleinreiches Fett mit Kali verseift, das ölsaure Kali aus der Seife durch Weingeist auszieht, durch öfteres Auflösen in Weingeist reinigt und dann die wässrige Lösung des Kalisalzes durch Salzsäure zersetzt.

*) Es ist weiss, perlglänzend, bei 77° schmelzbar, erstarrt beim Erkalten in Nadeln, leitet die Elektricität nicht, wird aber durch Reibung elektrisch. Es ist mit nicht rauchender Flamme brennbar und lässt sich unzersetzt überdestilliren. Es löst sich in heissem Alkohol, um so besser, je concentrirter er ist, fällt aber beim Erkalten oder bei Verdünnung mit Wasser heraus. Aether verhält sich ähnlich. Essigsäure und Terpentinöl lösen es reichlich auf, mit Kampher ist es in allen Verhältnissen mischbar. Von Aetzkali und von Salpetersäure wird es nicht verändert, von Schwefelsäure verkohlt, von Chlor in eine farblose zähe Flüssigkeit verwandelt. — Für sich öfters destillirt, geht es in einen oleonähnlichen Körper über. Destillirt man es mit Kalk, so erhält man zuletzt einen dem Paraffin ähnlichen Kohlenwasserstoff. Thomson.

Man kann auch die Eigenschaft der talgsauren und margarinsauren Salze, bei Behandlung mit vielem Wasser saure schwerlösliche Salze abzusetzen, zu Scheidung des ölsauren Kalis von jenen benutzen. — Bei der Zersetzung des Kalisalzes scheidet reine Oelsäure als ölige Flüssigkeit aus, welche man durch Auflösen in kaltem Alkohol und Fällen der Lösung mit Wasser reinigt. Sie ist dann farblos, erstarrt unter 0° zu feinen Nadeln, ist leichter als Wasser. Sie reagirt sauer, riecht und schmeckt wie ranziges Oel. In Wasser ist sie unlöslich, dagegen in Alkohol, selbst kaltem, in allen Verhältnissen löslich. Chlor zersetzt sie unter Bildung von Salzsäure; kalte Schwefelsäure verbindet sich damit, aber in der Wärme tritt Zersetzung ein. Für sich lässt sich die Oelsäure zum grössten Theile unverändert destilliren; mit Kalk destillirt, zerfällt sie in Kohlensäure und Oleon *). — Nach Pelouze und Boudet liefert nur die Oelsäure der nicht trocknenden Oele für sich bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure Elaidinsäure, hat aber die Fähigkeit auch die andern Fettsäuren, wenn sie mit ihr gemengt sind, zu dieser Verwandlung zu disponiren **).

Die freie Oelsäure enthält 2 Atome Wasser, welche bei Verbindung mit Basen abgegeben werden. Wasserfrei besteht sie aus 80,94 C, 11,36 H, 7,70 O, was am besten der Formel $C_{70} H_{120} O_5$ entspricht. Laurent will jedoch neuerdings gefunden haben, dass die freie, durch Destillation gereinigte Oelsäure aus 77,2 C, 12,3 H, 10,5 O bestehe, was der Formel $C_{76} H_{132} O_5 + 2$ Aq entsprechen würde. Nach Pelouze und Boudet soll die Oelsäure der trocknenden Oele weniger Wasserstoff enthalten, als die der nicht trocknenden. Es ist indessen hierbei zu bemerken, dass bei dem kleinen Atomgewichte des Wasserstoffs die Bestimmung einer so grossen Anzahl von Atomen schwer genau erfolgen kann; in den obigen Beispielen entspricht schon 0,1 p. C. Wasserstoff einem Atom. Man wird weiter unten sehen, dass Laurent's Formel für die Oelsäure besser mit der von ihm angegebenen Zusammensetzung der Elaidinsäure stimmt, während sich die Bildung der durch Schwefelsäure aus der Oelsäure entstehenden Säuren besser nach der älteren Formel erklärt.

Die Salze der Oelsäure kommen in ihrer Constitution mit den stearinsauren überein. Sie sind fast sämmtlich weich, leicht schmelzbar, nicht

---

*) Das Oleon ist nach Bussy eine neutrale Flüssigkeit von ähnlichem Verhalten, wie Margaron und Stearon — wahrscheinlich auch ähnlicher Beziehung zur Oelsäure. Es wurde aber nicht rein genug erhalten, um analysirt werden zu können. Thomson.

**) Nach Laurent giebt die Oelsäure bei Behandlung mit Salpetersäure eine grosse Anzahl complicirter Produkte, welche wir weiter unten einschieben werden. Anm. des Uebers.

krystallisirbar, in Weingeist leichter löslich, als in Wasser — welcher Umstand sich zu ihrer Trennung von andern benutzen lässt. Das Kalisalz ist hygroskopisch, mit Wasser schwillt es zu einer Art Gallerte an; von vielem Wasser wird es in doppelt ölsaures Kali und freies Kali zerlegt.]

[Da die drei oben erwähnten Säuren und ihre Salze sich in allen Verhältnissen mit einander vermischen und bei Verseifung jeder Fettart solche Gemenge entstehen, so ist es schwer, sie vollkommen von einander zu trennen (namentlich die Oelsäure), wodurch Unsicherheit in Bezug auf Eigenschaften und Zusammensetzung entsteht. Diese Unsicherheit gilt namentlich auch bei Bildung der Elaidinsäure — so dass man noch ungewiss ist, ob nur die Oelsäure in Elaidinsäure übergeht, oder auch die andern, und ob im letztern Falle die Elaidinsäure stets dieselbe ist. Wo nur Oelsäure und Margarinsäure mit einander vorkommen, oder deren Salze, kann man sich zur Scheidung des kalten Alkohols bedienen, welcher nur die Oelsäure oder das ölsaure Kali auflöst. Bleibt bei der Behandlung mit Alkohol ein Gemenge von Stearinsäure und Margarinsäure zurück (wie z. B. wenn man mit einer durch Salzsäure zersetzten Talgseife arbeitet), so kann man letztere nur durch wiederholte Behandlung mit siedendem Alkohol, aus welchem sich beim Erkalten die Stearinsäure eher absetzt, als die Margarinsäure, von einander scheiden. In Bezug auf ihre vollkommene Reinheit kann man die beiden festen Säuren nur durch genaue Bestimmung des Schmelzpunktes erkennen — für die Oelsäure giebt es eigentlich gar kein definitives Zeichen der Art *).]

4) Elaidínsäure (*acidum elaidicum*, *acide elaidique*, *elaidic acid*).

[Behandelt man nicht trocknende Oele mit Salpetersäure, salpetriger Säure oder schwefliger Säure, so erhält man eine erstarrte gelbe Masse, welche, durch Behandlung mit warmem Alkohol und Auspressen gereinigt, das Elaidín **) darstellt, aus dem man durch Verseifung und Zersetzung der gebildeten Seife mittelst Salzsäure eine ölige, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Säure, die Elaidinsäure, erhält. Am besten erhält man sie

*) Die Seifen und Pflaster sind wesentlich Gemenge stearinsaurer, margarinsaurer und ölsaurer Salze, deren Basen Kali, Natron, Ammoniak und Bleioxyd sind; wir handeln sie daher besser bei den fetten Oelen ab. Anm. des Uebers.

**) Nach Pelouze und Boudet soll das Elaidin fertig gebildet im Cocosnussöl vorkommen. Man vergl. weiter unten Cocinsäure. Anm. des Uebers.

durch Schütteln von Baumöl mit der durch Destillation des salpetersauren Bleioxyds bei vorgeschlagener Salpetersäure frisch dargestellten rauchenden Salpetersäure (salpetrigen Salpetersäure).

Die reine Elaidinsäure schmilzt bei 44° und erstarrt wieder bei 42° in perlmutterglänzenden Blättchen, ist mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar und lässt sich unverändert destilliren. Ihre Salze gleichen den margarinsauren.

Nach Laurent's Analyse ist die krystallisirte Säure aus 76,4 C, 12,3 H, 11,3 O zusammengesetzt, also entweder $C_{35} H_{66} O_3 + Aq$ oder $C_{70} H_{132} O_6 + 2 Aq$. Boudet's Analyse des Natronsalzes stimmt für erstere, Laurent's für die letztere Ansicht — wenn jeder sein Salz für das neutrale hält. Die Elaidinsäure wäre sonach nur um 1 Atom Sauerstoff von der Oelsäure nach Laurent's Annahme verschieden. Indessen ist es noch die Frage, ob letztere Annahme richtig ist und die Bildung der Elaidinsäure nur auf einer einfachen Oxydation beruht.]

5) Hydromargarinsäure (*acide hydromargarique*, *hydromargaric acid*).

6) Metamargarinsäure (b Margarinsäure Berz., *acide metamargarique*, *metamargaric acid*).

7) Hydromargaritinsäure (Uebertalgsäure, *acide hydrostéarique*, *hydromargaritique*).

8) Hydrooleinsäure (*acide hydro-oléique*, *hydro-oleic acid*).

9) Metaoleinsäure (*acide meta-oléique*, *meta-oleic acid*).

Die genannten 5 Säuren entstehen sämmtlich durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Baumöl und Mandelöl. Lässt man nämlich nach Fremy ein Gemenge von 1 Th. Baumöl und ½ Th. Schwefelsäure 24 Stunden lang ruhig stehen, so bilden sich neben Glycerinschwefelsäure noch zwei muthmassliche Verbindungen von Margarinsäure und Oelsäure mit Schwefelsäure — nämlich Margarinschwefelsäure und Oleinschwefelsäure. Diese beiden Säuren kommen darin überein, dass sie in reinem Wasser und Weingeist löslich, in schwefelsäurehaltigem Wasser unlöslich sind und sich beim Erwärmen oder Stehenlassen ihrer wässrigen Lösung zersetzen. Man hat sie aber weder zusammen aus der Lösung befreien oder gar isoliren können und schliesst ihre Existenz nur aus den Erscheinungen. Behandelt man nämlich das mit Schwefelsäure gemengte Oel nach 24 Stunden mit Wasser, so löst dieses freie Schwefelsäure und Glycerinschwefelsäure auf. Das Gemenge der beiden andern Säuren bleibt syrupartig zurück (schwimmt auf

der Flüssigkeit) und kann durch Waschen mit Wasser völlig von Schwefelsäure befreit werden, da es sich erst nach völliger Entfernung der Schwefelsäure in Wasser löst. Die wässrige Lösung beider Säuren scheidet, wenn man sie sogleich erhitzt, eine feste und eine flüssige Säure aus (Hydromargarinsäure und Hydrooleinsäure), während die Schwefelsäure in Auflösung bleibt. Man trennt diese beiden Säuren durch Auspressen und kalten Weingeist, welcher nur die Hydrooleinsäure auflöst. Lässt man indessen die wässrige Lösung der Margarin- und Oleinschwefelsäure einige Zeit stehen, so scheiden sich zwei andere Säuren aus (Metamargarinsäure und Metaoleinsäure), welche man durch Auspressen von einander trennt, und erhitzt man nach Abscheidung dieser Säuren die stark saure Flüssigkeit, so erhält man die fünfte Säure, Hydromargaritinsäure. Alle diese Säuren sind resp. der Margarinsäure und Oelsäure sehr ähnlich und lassen sich, bei Annahme der Chevreul'schen Formeln, blos durch Wasseraufnahme von jener ableiten.

Die Metamargarinsäure setzt sich aus der kochenden alkoholischen Lösung beim Erkalten in durchscheinenden Blättern und Wärzchen ab, sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 50°, ist unverändert destillirbar. Die krystallisirte Säure besteht aus 73,3 C, 12,7 H, 14,0 O — die Säure des Blei- und Silbersalzes aus 78,88 C, 12,36 H, 8,76 O. Die Metamargarinsäure ist also $= C_{35} H_{67} O_3 + 1\frac{1}{2}$ Aq oder $C_{70} H_{134} O_6 + 3$ Aq, in wasserfreiem Zustande demnach der Margarinsäure isomerisch. — Die Salze der Metamargarinsäure mit den Alkalien sind krystallisirbar, in kaltem Alkohol wenig, in heissem gut löslich, überhaupt der margarinsauren ähnlich.

Hydromargarinsäure, von der Hydrooleinsäure durch Auspressen und wiederholte Krystallisation getrennt, bildet weisse, bei 60° schmelzbare, in Wasser nicht, aber in Alkohol und Aether lösliche Nadeln. Nach dem Schmelzen erstarrt sie zu einer Masse, welche von geschmolzener Metamargarinsäure nicht zu unterscheiden ist. Für sich destillirt, zerfällt sie in Wasser und Metamargarinsäure. Sie besteht nämlich, in Verbindung mit Basen, aus 75,1 C, 12,2 H, 12,7 O $= C_{70} H_{140} O_9$. Die krystallisirte Säure enthält 1 Atom Wasser. Wasserfreie Hydromargarinsäure ist der krystallisirten Metamargarinsäure isomerisch und = Margarinsäure + 3 At. Wasser. — Die Salze sind den vorigen ähnlich.

Hydromargaritinsäure ist der vorigen ähnlich, in rhombischen Prismen krystallisirbar, bei 68° schmelzend. Durch trockne Destillation zerfällt sie ebenfalls in Wasser und Metamargarinsäure. Sie besteht, an Basen gebunden, aus 74,0 C, 12,2 H, 13,8 O; krystallisirt enthält sie 1 oder 2 At. Wasser. Sie ist daher $= C_{35} H_{71} O_5 +$ Aq oder $C_{70} H_{142} O_{10} + 2$ Aq; also nur durch 1 Atom Wasser von der vorigen verschieden.

Metaoleinsäure lässt sich, da sie selbst etwas unter 0° flüssig bleibt, leicht durch Erkältung von der Metamargarinsäure trennen. Sie bildet eine in Wasser gar nicht, in Alkohol wenig, in Aether leicht lösliche Flüssigkeit, welche durch trockne Destillation zersetzt wird und dabei unter andern zwei neue Kohlenwasserstoffe, **Oleen** und **Elaen**, giebt, von denen später die Rede sein wird. — Sie besteht aus 74,8 C, 11,9 H, 13,3 O, giebt aber bei Verbindung mit Basen (mit denen sie lauter unkrystallisirbare, den ölsauren ähnliche Salze bildet) 1 Atom Wasser ab. Sie ist also $= C_{70} H_{126} O_8 + Aq$ d. h. Oelsäure + 3 Atome Wasser; jedoch mit dem Unterschiede, dass sie nur 1 Atom Hydratwasser bindet.

Hydrooleinsäure wird gewöhnlich etwas gefärbt und von ätherartigem Geruche erhalten, ist der vorigen sehr ähnlich, aber durch ihre leichte Löslichkeit in Alkohol verschieden. In der Hitze giebt sie dieselben Produkte. Sie besteht aus 74,3 C, 11,5 H, 14,2 O, giebt jedoch bei Verbindung mit Bleioxyd 1 Atom Wasser ab. Ist daher $= C_{70} H_{128} O_5 + Aq$ d. h. = Oelsäure + 4 At. Wasser oder Metaoleinsäure + 1 Atom Wasser. Ihre Salze sind syrupartig, in Wasser leicht löslich und halten meist $\frac{1}{2}$ Atom Wasser zurück.

[Fremy ist überhaupt der Ansicht, welche noch der Bestätigung bedarf, dass die Hydromargarinsäure, Hydrooleinsäure und Metaoleinsäure im Silber- und Bleisalze noch 1 Atom Wasser zurückhalten, also gleich der Stearinsäure 2 Atome Hydratwasser binden. Nur durch Schmelzen mit Bleioxyd soll man sie wasserfrei erhalten; es fragt sich aber, ob ohne Zersetzung?]

10) Produkte der Behandlung von Oelsäure mit Salpetersäure.

[Obgleich die nachfolgenden Untersuchungen Laurent's noch in vielen Stücken der Bestätigung bedürfen, müssen wir sie doch der Hauptsache nach erwähnen. — Die aus Olivenöl bereitete Oelsäure scheint, wenn man sie 2 — 3 Stunden lang bei gelinder Wärme mit ihrem gleichem Gewichte Salpetersäure behandelt und dann die Masse mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzt, **Oenanthsäure** (von welcher nachher die Rede sein wird) in Verbindung mit Aether zu liefern, wenigstens riecht das Destillat nach Oenanthäther. — Kocht man die Oelsäure mit Salpetersäure, so wird, unter nicht immer gleichen Erscheinungen, nach 6 — 24 Stunden eine Masse erhalten, welche beim Erkalten schuppig krystallinisch erstarrt und durch gehörige Reinigung **Elaidinsäure** liefert. — Kocht man jedoch die Oelsäure mit ihrem 6 — 7fachen Gewichte Salpetersäure wiederholt, bis sie zu $\frac{1}{4}$ verschwunden ist und verdampft dann die filtrirte Lösung, so erhält man eine feste weisse Masse, welche hauptsächlich aus **Korksäure** (s. im ersten

Capitel) besteht, aber noch 5 andere neue Säuren enthält. — Um diese Säuren sämmtlich zu isoliren, verfährt man folgendermassen: Man kocht die Oelsäure wiederholt (6 — 7mal) 12 Stunden lang mit Salpetersäure, wobei man öfters cohobirt, die erhaltene Lösung entfernt und durch neue Salpetersäure ersetzt. Endlich werden alle Lösungen vereinigt, auf $\frac{1}{4}$ eingedampft und dem Erkalten überlassen. Es scheidet sich eine weisse Masse aus, welche aus Korksäure, Azelainsäure und einem Oele besteht, während die saure Flüssigkeit (auf welcher unreine Azoleinsäure schwimmt), Pimelinsäure, Adipinsäure und Lipinsäure enthält. Jene weisse Masse löst man in vielem heissen Wasser und lässt sich das Oel durch langes Stehen an einem warmen Orte abscheiden, darauf durch Erkalten die Korksäure auskrystallisiren, welche man wäscht, trocknet und durch Behandlung mit Aether von der Azoleinsäure befreit — worauf man sie durch nochmaliges Kochen mit Salpetersäure, mehrmalige Krystallisation aus Wasser, Schmelzen und Sublimiren vollends reinigt. Laurent fand, dass die Korksäure nicht in Nadeln sublimire, sondern als ölige, beim Erkalten zu Nadeln erstarrende Schicht. Sie löste sich in 38 Th. Wasser von 60° und bestand aus 56,0 C, 8,3 H, 35,7 O; was die Formel $C_8 H_{12} O_3 + Aq$ giebt und, so wie die Untersuchung der mit dieser Korksäure dargestellten Aetherarten, beweist, dass die Säure wirklich Korksäure ist.

Die durch Aether aus der Korksäure ausgezogene Azelainsäure (*acide azélaique*) wurde durch mehrmaliges Auflösen in kaltem Aether und Krystallisirenlassen — wobei man allemal nur das letzte weiter behandelte, von Korksäure gereinigt. Sie bildet eine strahligkrystallinische, leicht schmelzbare und destillirbare Masse, deren Ammoniaksalz Baryt, Strontian und Magnesia selbst bei Alkoholzusatz nicht fällt, concentrirtes Chlorcalcium aber fällt. Die Säure soll aus 55,7 C, 8,1 H, 36,2 O bestehen, woraus Laurent die Formel $C_{10} H_{18} O_5$ construirt.

Die Azoleinsäure (*acide azoléique*), welche in dem Oele, das auf der sauren Flüssigkeit schwimmt, enthalten sein soll, liess sich nicht durch Destillation reinigen — man bildete daher durch Destillation mit Alkohol und Schwefelsäure einen Aether, welchen man durch Kali zersetzte. Die so ausgeschiedene, jedenfalls noch nicht reine Säure, welche in Salpetersäure unverändert löslich ist, bestand aus 63,7 C, 10,7 H, 25,6 O, woraus die Formel $C_{13} H_{26} O_4$ abgeleitet wird.

Pimelinsäure (*acide pimelique*) ist diejenige Säure, welche beim Abdampfen der sauren Flüssigkeiten nach völliger Abscheidung der Korksäure in weissen, rauh anzufühlenden, krystallinischen Körnern niederfällt; man kann sie durch schnelles Waschen mit kaltem Alkohol und Krystallisation aus heissem Wasser reinigen. Sie ist an der Luft unveränderlich, bei 114° schmelzbar, unverändert destillirbar, saurer als Korksäure, in 35 Theilen

kaltem, weit leichter in kochendem Wasser, warmem Alkohol, Aether und Schwefelsäure löslich. Ihr Ammoniaksalz fällt Chlorbaryum, Chlorstrontium Chlorzink und Chlormangan nicht, Blei-, Silber- und Quecksilbersalze weiss, Kupferoxydsalze grün, Eisenoxydsalze hellroth. Die geschmolzene Säure besteht aus 52,5 C, 7,5 H, 40,0 O; giebt aber bei Verbindung mit Baryt (das Barytsalz enthält 51 p. C. Baryt) 1 At. Wasser ab; sie ist also $= C_7 H_{10} O_3 + Aq$.

Adipinsäure (*acide adipique*) krystallisirt mit der folgenden Säure zusammen beim Abdampfen der von der vorigen Säure getrennten Mutterlauge. Man reinigt sie durch wiederholte Krystallisation aus Wasser (wobei noch eine unbekannte Säure in der Mutterlauge bleiben soll). Durch Auflösung in Aether und Verdunstung zur Hälfte scheidet man die in Aether löslichere Lipinsäure im Groben ab und reinigt dann beide durch wiederholte Auflösung in kochendem Alkohol und freiwillige Verdunstung. Die Adipinsäure bildet krystallinische, nicht ganz farblose Körner, welche sauer schmecken und in Wasser löslicher sind, als Pimelinsäure, sich in heissem Alkohol und Aether lösen, bei 130° schmelzen, ohne Zersetzung überdestilliren und dann zu Nadeln erstarren. Die Lösung des in Nadeln krystallisirenden Ammoniaksalzes verhält sich gegen Reagentien im Wesentlichen wie die vorige Säure. Die Säure besteht aus 50,1 C, 6,9 H, 43,0 O, woraus der Verfasser ohne weitere Prüfung des Atomgewichts die Formel $C_6 H_8 O_3 + Aq$ construirt.

Lipinsäure (*acide lipique*) krystallisirt in angehäuften Blättern, welche auch in der Kälte in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Sie ist schmelzbar und giebt bei vorsichtiger Erhitzung ein Sublimat von vierseitig prismatischen Nadeln, welches wasserfreie Lipinsäure ist. Die neutralen lipinsauren Salze geben bei Erhitzung mit Schwefelsäure ein ähnliches Sublimat. Die Lösung des prismatisch krystallisirenden Ammoniaksalzes giebt mit Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlorcalcium nach einiger Zeit Krystalle von lipinsaurem Baryt, Kalk und Strontian. Sonst verhält sie sich den vorigen ähnlich. Die nicht sublimirte Säure besteht aus 41,1 C, 5,5 H, 53,4 O, die sublimirte aus 46,6 C, 4,4 H, 49,0 O; letztere lässt sich daher $C_5 H_6 O_4$, erstere $C_5 H_6 O_4 + Aq$ schreiben.]

11) Cocinsäure (*acidum cocicum*, *acide cocique*, *cocic acid*).

[In dem festen Antheile des Cocosnussöls ist ein Fett enthalten, welches von dem Stearin und Margarin der anderen Fette abweicht. Pelouze und Boudet halten es für Elaidin. Nach einer Untersuchung von Brandes wäre es ein eigenthümliches Fett — Cocin. Aus diesem Cocin, dessen Darstellung und Eigenschaften unter den Fetten folgen, erhält man die Cocinsäure, welche hier mit Glycerin verbunden ist, ganz wie die anderen Fettsäuren.

Sie wird ebenfalls z. Th. bei Destillation des Cocins frei. Durch Bindung an Kalk und Behandlung des Kalksalzes mit kochendem Alkohol von Oelsäure gereinigt und darauf durch Zersetzung mit Salzsäure wieder ausgeschieden, erscheint die Säure als weisse, talgartige Masse; aus der alkoholischen Lösung lässt sie sich in prismatischen Krystallen erhalten, aber weder aus der ätherischen Lösung, noch durch Sublimation. Sie erweicht bei 20°, fliesst bei 26°; bei —0°—8° ist sie hart und pulverisirbar. Sie lässt sich mit kochsalzhaltigem Wasser überdestilliren, aber für sich noch nicht bei 104°; bei 230° kocht sie noch nicht, obgleich lange vorher Färbung und Entwickelung scharfer Dämpfe eintritt. Bei trockener Destillation giebt sie zum Theil unzersetzte Cocinsäure, dann aber andere Produkte, unter denen ein fester krystallinischer Körper und Acrol (vergl. die zweite Abtheilung dieses Buches) bemerkbar sind. Sie riecht nur beim Erwärmen fettig, schmeckt milde, hintennach etwas scharf, reagirt sauer (jedoch für sich nur in der Wärme), löst sich nicht in Wasser, aber in allen Verhältnissen in absolutem Alkohol und Aether.

Die freie Säure besteht aus 70,9 C, 11,5 H, 17,6 O. Bei Erhitzung mit Bleioxyd giebt sie 7,0 bis 7,5 p. C. Wasser ab. Die an Baryt oder Bleioxyd gebundene Säure enthält 77,1 C, 11,2 H, 11,7 O. Letztere ist also $= C_{26} H_{46} O_3$ und erstere enthält noch 2 At Wasser.

Die Salze der Cocinsäure sind den stearinsauren und margarinsauren äusserst ähnlich. Die neutralen Salze krystallisiren nicht, aber die sauren; namentlich setzt sich aus der Lösung des neutralen Ammoniaksalzes allmählig saures cocinsaures Ammoniak in kurzen perlglänzenden Prismen ab.]

12) Ricinustalgsäure (Margaritinsäure, *acidum stearoricinicum, acide stéaroricinique, margaratique, margaritic acid).*

13) Ricinusäure (Ricintalgsäure bei Doebereiner jun., *acid. ricinicum, acide ricinique, ricinic acid).*

14) Ricinusölsäure (Elaidsäure, *acidum oleoricinicum, acide oleoricinique, elaiodique, elaiodic acid).*

[Das Ricinusöl besteht aus Verbindungen des Glycerins mit 3 eigenthümlichen Säuren, welche sich durch Verseifung ausscheiden lassen. Auch bei trockener Destillation des Ricinusöls erhält man die beiden letzteren neben Essigsäure und brenzlichen Produkten; der in Kalihydrat auflösliche Destillationsrückstand enthält eine vierte dickflüssige, der Oelsäure ähnliche, aber weniger als diese in Alkohol lösliche Säure, deren Magnesiasalz in Alkohol und Wasser unlöslich ist. Doebereiner jun. giebt dieser Säure den Namen

Ricinussäure, während er unsere Ricinussäure Ricintalgsäure nennt. — Aus der Kalieeife des Ricinusöls scheidet man die 3 Säuren auf die Art, dass man die Seife in Wasser löst, durch Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedenen Säuren mit Wasser wäscht, die ausgewaschene, rothgelbe ölige Flüssigkeit aber bei 10—18° ruhig hinstellt. Zuerst scheidet sich die Ricinustalgsäure ab. Von der übrigen Flüssigkeit destillirt man $\frac{1}{4}$ ab. Das Destillat (Ricinussäure) wird bei 10° fest und kann dann durch Auspressen zwischen Fliesspapier von Ricinussäure gereinigt werden. — Auf ähnliche Art durch Destillation und Auspressen scheidet man auch die Ricinussäure von der Ricinölsäure, wenn man sie aus dem destillirten Ricinusöle, nachdem durch Wasser Essigsäure und Brenzöl entfernt sind, darstellen will.

Die Ricintalgsäure krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Schuppen ohne Geruch und Geschmack, welche bei 130° schmelzen, nur zum Theil unverändert destillirbar sind und sich in heissem Alkohol sehr leicht mit saurer Reaction auflösen. Sie besteht aus 70,5 C, 10,9 H, 18,6 O.

Die Ricinussäure wird schon bei 27° flüssig, ist aber in niederer Temperatur weiss und perlglänzend. Sie schmeckt scharf, ist destillirbar und in Weingeist leicht löslich. Die sauer reagirende Lösung wird durch Wasser getrübt. Sie besteht aus 73,6 C, 9,8 H, 16,6 O. — Die Salze beider erwähnten Säuren sind den stearinsauren sehr ähnlich.

[Die Ricinusölsäure ist ein gelbes, stark sauer schmeckendes Oel, welches erst unter 0° fest wird und sich mit Alkohol in allen Verhältnissen mischt. Sie giebt mit Magnesia und Bleioxyd in Alkohol auflösliche Salze.]

15) Palminsäure (*acid. palmicum, acide palmique, palmic acid*).

Das Ricinusöl giebt unter ganz gleichen Umständen, nur etwas langsamer, Palmin, wie Baumöl Elaidin liefert. Aus dem Palmin erhält man durch Verseifung und Zersetzung der in kochendem Alkohol gelösten Seife mittelst Salzsäure die Palminsäure, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt und durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird. Sie bildet dann weisse, seidenartige, in gleichen Theilen absolutem Alkohol und Aether lösliche Nadeln. In wässerigem Alkohol löst sie sich weniger, in Wasser gar nicht. Die Lösungen reagiren sauer. Die Säure schmilzt bei 50°. Sie ist zum Theil ohne Veränderung destillirbar; doch scheint sich dabei auch Ricinussäure zu bilden. — Palminsäure treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen und bildet grösstentheils unkrystallisirbare und in Alkohol auflösliche Salze, welche den elaidinsauren ähnlich sind. [Die Palminsäure ist noch nicht analysirt, auch das Palmin nicht, doch lässt sich für beide eine ähnliche Constitution und Bildung vermuthen, wie für Elaidin und Elaidinsäure.]

16) Delphinsäure (Phocensäure, *acidum delphinicum s. phocenicum, acide delphinique, delphinic-acid).*

[Diese Säure gehört in sofern hieher, als das eigenthümliche Fett, in dem sie sich findet, nicht bloss im Fischthran, sondern auch in den Beeren von *Viburnum Opulus* vorkommt. Wenn man dieses Delphinin verseift, so erhält man ausser Delphinsäure auch Oelsäure. Man zersetzt die Seife durch Weinsäure, entfernt die ausgeschiedene Oelsäure und bringt die mit Weinsäure versetzte Flüssigkeit in eine Flasche. Hat sich hier der Weinstein abgesetzt, so trennt man die wässrige Flüssigkeit, destillirt sie, sättigt das Destillat mit Barythydrat und zerlegt den gebildeten delphinsauren Baryt durch Phosphorsäure oder Schwefelsäure. Durch Destillation bei gelinder Wärme wird sie gereinigt.

Sie ist dann ein farbloses Oel, leichter als Wasser, bei —9° noch flüssig, über 100° unverändert flüchtig, von starkem Geruche, brennend saurem gewürzhaften Geschmacke und saurer Reaction. Sie löst sich in 18 Theilen Wasser von 30°, die Lösung zersetzt sich allmählig an der Luft. In kalter Salpetersäure und Schwefelsäure ist die Delphinsäure ohne Zersetzung löslich.

Die freie Delphinsäure enthält nach Chevreul 1 Atom Wasser; in den Salzen besteht sie aus 65 C, 8,3 H, 26,7 O = $C_{10}H_{18}O_3 + Aq$. Die bei 100° geruchlosen delphins. Salze entwickeln bei Erwärmung mit den schwächsten Säuren den Geruch nach Delphinsäure. Das Kali- und Natronsalz sind zerfliesslich, fast alle in Wasser löslich. Bei trockener Destillation liefern sie unter andern eine leichte, ätherartige riechende Flüssigkeit, in welcher sich Kalium ohne Wasserstoffentwickelung oxydirt; man hat sie Delphinon genannt und sie steht wahrscheinlich in ähnlichem Verhältnisse zur Delphinsäure wie Aceton, Valeron, Stearon, Margaron, Oleon u. s. w. zu ihren Säuren.]

17) Crotonsäure (Jatrophasäure, *acidum crotonicum s. iatrophicum, acide crotonique, crotonic acid.)*

[Das Crotonöl liefert durch Verseifung mit Kali, Behandlung der Seife auf ganz gleiche Art, wie bei der Delphinsäure und Zersetzung des crotonsauren Baryts mittels Phosphorsäure, eine andere flüchtige Fettsäure, welche in der auf —5° erkälteten Vorlage erstarrt. Man kann auch den Crotonsamen unmittelbar mit Kali kochen.

Die Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Oel, welches schon wenig über 0° mit durchdringendem Geruche verdampft, sehr scharf schmeckt, die Haut reizt (was jedoch nicht von der reinen Säure, sondern von Be-

mengen abhängen soll) und mit den Basen geruchlose Salze giebt, von denen die Alkali- und Erdsalze löslich sind.]

18) Sabadillsäure (*acidum sabadillicum, acide sabadillique, cévadique, sabadillic acid.*)

[Aus dem Sabadillsamen zieht Aether ein Oel aus, welches bei Verseifung mit Kali und ähnlicher Behandlung mit Baryt wie bei den vorigen Säuren, eine flüchtige Säure liefert, die in weissen, glänzenden Nadeln krystallisirt, welche bei + 20° schmelzen und in etwas höherer Temperatur sublimiren. Sie riecht wie ranzige Butter, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und bildet Salze, welche noch etwas nach der Säure riechen. Das Ammoniaksalz fällt Eisenoxydsalze weiss.]

19) Roccellsäure (*acidum roccellicum, acide roccellique, roccellic acid.*)

Aus der *Roccella tinctoria* erhält man nach Heeren durch Digestion mit Ammoniak, Fällung der verdünnten Auflösung durch Chlorcalcium, Zersetzung des abgewaschenen Niederschlags mit Salzsäure, Digestion mit Aether und Verdunsten des Aethers eine geruch- und geschmacklose Säure in weissen, seidenglänzenden Täfelchen, welche bei 130° schmelzen, bei 122° wieder erstarren, ohne Wasser verloren zu haben. Die Säure ist brennbar wie fette Säuren, verhält sich auch bei trockener Destillation ähnlich. Sie ist in Wasser gar nicht, in Alkohol und Aether ausserordentlich leicht auflöslich. Nach Liebig besteht sie aus 67,9 C, 10,8 H, 21,3 O = $C_{16} H_{32} O_4$.

Die alkalischen Salze der Roccellsäure geben, wie die fettsauren Salze, mit Wasser stark schäumende Lösungen. Das Kalisalz krystallisirt in Blättchen*).

---

*) Nach einigen Versuchen von Lorwig scheint es, als ob die Baldriansäure besser hierher, als unter die nicht fetten, flüchtigen Säuren zu setzen sei. Die Baldrianwurzel scheint nämlich ein eigenthümliches aus Baldriansäure und Glycerin bestehendes Fett zu enthalten, während die Baldriansäure wahrscheinlich zu dem ätherischen Baldrianöl in keiner Beziehung steht. Die von Thomson hierher gerechnete Anchusasäure ist wohl nichts, als ein negativer harziger Farbstoff, daher wir sie bei den rothen Farbstoffen abhandeln werden. Auf ähnliche Weise können wir die beiden problematischen Säuren Laurent's Chlorophenisinsäure und Chlorophenesinsäure nur an den ihnen gebührenden Ort unter die Produkte der zerstörenden Destillation stellen. Eben so wenig begründet dürfte es sein dass Thomson das Santonin

20) Oenanthsäure (*acidum oenanthicum*, *acide oenanthique*, *oenanthic acid.*)

Diese Säure ist von Liebig in dem Weinfuselöle, d. h. jenem Oele, welches man bei Destillation der mit Hefe gemengten Franzweinrückstände nach übergegangenem Alkohol in Vermischung mit Wasser erhält, entdeckt worden. [Durch Untersuchungen von Mulder ist nachgewiesen, dass die Oenanthsäure, mit Aether wie im Weinfuselöle verbunden, auch einen Hauptbestandtheil des Fuselöls der Getreidebranntweine bildet, so wie es durch Versuche Verschiedener sehr wahrscheinlich ist, dass der Oenanthsäureäther in allen Weinen vorkomme und Ursache des Weingeruchs sei. Endlich ist es wohl möglich, dass die durch Gährung aromatischer Vegetabilien entstehenden, neuerdings Fermentole genannten, riechenden Oele, ebenfalls Oenanthsäureäther enthalten. Somit ist dieser Aether wahrscheinlich ein allgemeines Produkt der weinigen Gährung und den sogenannten Fuselölen wesentlich. Mehr hiervon bei den Fuselölen.] Das Weinfuselöl, welches Oenanthsäureäther ist, sättigt man mit einem fixen Alkali und zersetzt das entstandene Salz durch Schwefelsäure. Die ausgeschiedene ölige Säure wird mit heissem Wasser gewaschen und durch Schütteln mit Chlorcalcium oder im *Vacuo* über Schwefelsäure getrocknet. Sie bildet über 13° ein farb- und geruchloses Oel, von da an abwärts erstarrt sie, wird weiss und butteratig. Bei der Destillation giebt sie Wasser ab, destillirt zum Theil über und man erhält einen Rückstand von wasserfreier Oenanthsäure, welcher erst bei 31° schmilzt und bei 260° zu sieden anfängt, doch steigt die Temperatur beim Sieden, wobei einige Zersetzung und Färbung Statt findet, allmählig auf 295°. Die Säure ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, reagirt sauer.

Die wasserhaltige Säure besteht aus 69,28 C, 11,56 H, 19,85 O; die wasserfreie aus 75,0 C, 12,2 H, 13,8 O. Die Säure ist also $C_{14} H_{26} O_2 + Aq$, ihr Atomgewicht = 1432,35.

Mit den Basen giebt sie Salze, aus denen die Oenanthsäure durch andere Säuren als Hydrat in Tropfen ausgeschieden wird. Die Kohlensäure

---

und Smilacin unter die fetten Säuren bringt, da es überhaupt noch die Frage ist, ob man beide mit mehr Recht, als den Zucker und das Stärkmehl Säuren nennen kann. Wir stellen daher beide unter die mehr negativen extractiven Stoffe. — Dagegen darf hier wohl die Uranelainsäure aufgeführt werden, eine Säure, welche Herrmann durch Verseifung des Uranelains, jenes merkwürdigen, 1832 bei Moskau mit dem Schnee niedergefallenen fettartigen Körpers, erhielt. Dieselbe ist gelb, schmierig, in Alkohol löslich. Die Lösung reagirt sauer und schmeckt bitter, mit Natron giebt sie ein krystallisirbares Salz. Anm. d. Uebers.

wird von der Oenanthsäure ausgetrieben. Im Allgemeinen hat die Säure grosse Neigung saure Salze zu bilden — die sauren Salze reagiren nicht auf Lakmus, die neutralen alkalisch. Fast alle sind in Alkohol löslich. Wenn man Lösungen von Erd- und Metallsalzen durch ein neutrales önanthsaures Alkali fällt, so erhält man meist flockige Niederschläge (zum Theil leichter, zum Theil schwerer als Wasser), welche Gemenge verschiedener Verbindungen darstellen und durch Behandlung mit Alkohol gewöhnlich in auflösliche saure und unlösliche basische Salze zerfallen, daher zu genauer Bestimmung des Atomgewichtes wenig brauchbar sind. Die önanthsauren Salze der Alkalien sind auch in kaltem Wasser löslich. Die interessanteste Verbindung der Oenanthsäure ist die mit Aether, von welcher bei den Aetherarten die Rede sein wird.

Capitel IV.

Nicht hinlänglich genau gekannte Säuren.

In diesem Capitel vereinigen wir alle Säuren, welche theils nicht genau genug gekannt sind, um ihnen eine bestimmte Stellung anzuweisen, theils ihrer sauren Natur oder überhaupt ihrer Existenz nach, noch für problematisch gelten.

1) Cahincasäure (*acidum cahincicum*, *acide caincique*, *cahinic acid.*)

Die Wurzel der *Chiococca racemosa*, einer brasilianischen Rubiacee, welche als *rad. Cahincae s. Caincae* bekannt ist, enthält als wirksamsten Bestandtheil eine eigenthümliche Säure, welche man folgendermassen darstellen kann: Man zieht die Wurzel mit Alkohol aus, raucht die Tinctur ab, löst den Rückstand in Wasser, fügt Kalkmilch zu, bis die Flüssigkeit nicht mehr bitter schmeckt und zersetzt den gefällten cahincasauren Kalk durch Oxalsäure. Die Cahincasäure wird durch kochenden Alkohol ausgezogen und mehrmals umkrystallisirt. Die Säure lässt sich auch direct aus dem wässerigen Auszuge der Rinde durch Salzsäure ausfällen — sie setzt sich dann sehr langsam in kleinen Krystallen ab — die indessen auf diesem Wege stets sehr gefärbt erhalten werden.

Die reine Säure bildet kleine, farblose, spiessige, sternförmig gruppirte Krystalle, welche sich in 600 Theilen Wasser, ziemlich eben so viel Aether, aber weit weniger Alkohol, namentlich heissem, auflösen. Sie riecht nicht, schmeckt im Anfange fast gar nicht, bald aber intensiv bitter. Bei 100°

giebt sie ihr Krystallwasser ab. In stärkerer Hitze wird sie weich, schwarz und zersetzt sich, wobei man weisse Dämpfe bemerkt, die sich zu kleinen, leichten Krystallen condensiren, welche nicht bitter schmecken und kein Ammoniak enthalten (eine Brenzsäure?). Schwefelsäure löst die Säure auf und verkohlt sie; Salpetersäure bildet damit einen Bitterstoff, aber keine Oxalsäure. Salzsäure und concentrirte Essigsäure geben Auflösungen, aus welchen Wasser weisse, gallertartige, nicht bittere Flocken fällt. Mit Alkalien und Erden giebt die Cahincasäure in Wasser und Alkohol auflösliche Salze, welche nicht krystallisiren und durch stärkere Säuren zersetzt werden. Kalkwasser fällt aus der Lösung des neutralen cahincasauren Kalks ein weisses basisches, alkalisch reagirendes, in kochendem Alkohol lösliches Salz. — Das Krystallwasser der Säure beträgt 9 p. C. oder 1 Atom; bei 100° geht es fort und dann besteht die Säure aus 57,4 C, 7,5 H, 35,1 O. Die Säure wäre demnach $= C_8 H_{14} O_4$ *).

2) Kramersäure (Ratanhiasäure, *acidum cramericum, acide cramerique, crameric acid*).

[Die Ratanhiawurzel (von *Krameria triandra*) enthält eine eigenthümliche Säure, welche man aus dem Decoct der Wurzel dadurch erhält, dass man den Gerbstoff mit Leimlösung und darauf die Gallussäure sammt dem Farbstoffe durch Eisenvitriol ausfällt, filtrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Kalk übersättigt, wieder filtrirt, abdampft, den so erhaltenen kramersauren Kalk durch kohlensaures Kali zersetzt, das kramersaure Kali in Wasser löst, durch Bleizucker fällt und den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff versetzt. Die im *Vacuo* abgedampfte Säure krystallisirt nur schwer, bildet dann luftbeständige, schwach sauer und zusammenziehend schmeckende, nicht flüchtige Nadeln. Die Salze der Säure mit Alkalien sind löslich und krystallisirbar, das Kalisalz fällt Eisenoxydsalze gelb, Bleioxydsalze weiss. Das Kalksalz bildet Nadeln, welche in 500 Theilen kochenden Wassers, in Alkohol gar nicht löslich sind. Charakteristisch ist das Barytsalz, welches in kleinen Nadeln und Tafeln krystallisirt, in 600 Theilen kochenden Wassers löslich ist und dessen Lösung weder von Schwefelsäure, noch von schwefelsauren und kohlensauren Salzen gefällt wird. — Nach einer Analyse von Liebig ist die Säure $= C_{10} H_{16} O_5$ **)].

*) Ueber die Anwendung der Cahincawurzel und ihrer übrigen Bestandtheile s. den letzten Abschnitt. Anm. des Uebers.

**) Auch über die Ratanhiawurzel s. den letzten Abschnitt. Anm. des Uebers.

3) Boletsäure (*acid. boleticum*, *acide bolétique*, *boletic acid.*)

[Diese Säure wird nach Braconnot aus dem ausgepressten Safte des *Boletus pseudoigniarius* erhalten, wenn man denselben mit Alkohol behandelt, das Ungelöste in Wasser löst, mit Bleizucker fällt, den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit, welche ausser Boletsäure noch Schwammsäure und Phosphorsäure enthält, zur Krystallisation bringt. Es krystallisirt nur die Boletsäure, welche durch Wiederauflösen in Alkohol und Krystallisiren gereinigt wird. — Die Säure bildet farblose, sauer schmekkende und reagirende, luftbeständige, vierseitige Prismen, welche sich in 180 Theilen Wasser von 20° und 45 Theilen Alkohol lösen, auch unverändert sublimirbar sind. Die Säure giebt meist auflösliche Salze, sie fällt Eisenoxydsalze vollständig, Eisenoxydulsalze nicht.]

4) Schwammsäure (Pilzsäure, *acidum fungicum*, *acide fungique*, *fungic acid).*

[Die meisten Pilze enthalten diese Säure frei, oder an Kali gebunden Aus dem durch Erhitzen geklärten ausgepressten Safte, erhält man sie auf ähnliche Art, wie die Boletsäure, da das schwammsaure Kali auch in Alkohol unlöslich ist. Den Bleiniederschlag zersetzt man hier vorsichtig durch verdünnte Schwefelsäure, sättigt die unreine Schwammsäure mit Ammoniak, reinigt das Ammoniaksalz durch öfteres Umkrystallisiren, worauf man es nochmals durch Bleizucker fällt und die Säure durch Schwefelwasserstoff isolirt. Sie ist zerfliesslich, nicht krystallisirbar. Die Salze mit Alkalien und Erden sind auflöslich und grösstentheils krystallisirbar. Das Silbersalz ist in freier Schwammsäure so löslich, dass salpetersaures Silberoxyd von Schwammsäure nicht gefällt wird.]

5) Mechlorige Säure (*acidum mechloicum*, *acide mechloïque*, *mechloic acid).*

Wenn man über schmelzendes Meconin (s. d.) Chlorgas leitet, so findet nach Couerbe Absorption Statt und man erhält eine weisse, krystallisirbare chlorfreie Säure gemengt mit einem harzigen chlorreichen Stoffe. Löst man dieses rothgelbe Gemenge in kochendem Alkohol auf, so krystallisirt beim Erkalten eine farblose, körnige Substanz, welche bei 125° kocht, bei 190—192° z. Th. unverändert unter Jasmingeruch überdestillirt und noch 5,43 p. C. Chlor enthält. Durch Auflösen dieser Verbindung in Kalilauge und Fällen durch Salpetersäure, erhält man die chlorfreie Säure in farblosen, prismatischen

Nadeln. Man kann auch die chlorhaltige Säure in Alkohol lösen und mit Silberoxyd digeriren, wodurch man Chlorsilber erhält und perlmutterglänzende Schuppen, welche sich in Aether auflösen und aus dieser Lösung wieder in kurzen Prismen anschiessen. Die reine Säure ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser (aus dem sie in Nadeln krystallisirt) und in kochendem Alkohol gut löslich, schmeckt scharf und sauer, schmilzt bei 160° und ist bei 165° flüchtig. Sie besteht aus 49,4 C, 4,0 H, 46,6 O = $C_{14} H_{14} O_{16}$. Sie fällt Blei- und Kupfersalze, nicht aber die Salze von Kalk, Eisen, Silber und Quecksilber. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird sie nicht verändert, von Salpetersäure zerstört ohne Bildung von Oxalsäure.

6) Lactucasäure *(acidum lactucicum, acide lactucique, lactucic acid).*

Wenn man, nach Pfaff, den Saft der *Lactuca virosa* mit Bleizucker fällt und den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, erhält man beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit farblose Krystalle von stark saurem Geschmack, welche mit Magnesia ein schwer lösliches Salz bilden und deren Lösung Eisenoxydulsalze grün, Kupferoxydsalze braun fällt.

7) Grünsäure und grünige Säure *(acidum viridosum et viridicum, acide verdeux et verdique, verdous and verdic acid).*

Nach Runge findet sich in einer grossen Menge krautartiger Pflanzen (namentlich *Compositae*, *Umbellatae*, *Plantagineae*, *Caprifoliaceae*, *Valerianeae*, *Eupatorinae*) eine farblose Säure (grünige Säure), welche in Verbindung mit überschüssiger Basis sich an der Luft oxydirt und grün wird (Grünsäure). Am besten erhält man sie durch Fällung einer aus der Wurzel von *Scabiosa succisa* bereiteten concentrirten alkoholischen Tinctur mittels Aether. Die abgesetzten Flocken werden in Wasser gelöst, mit Bleizucker gefällt und durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden. Man erhält eine gelbe, spröde, an der Luft unveränderliche, sauer reagirende Masse, welche mit Erden und Metalloxyden gelbe Salze giebt, aber grün wird, wenn man sie mit einem Alkali sättigt und an der Luft stehen lässt. Säuren fällen dann aus der wässerigen Lösung der grün gewordenen Masse rothbraune Flocken, welche sich wieder mit grüner Farbe in Alkalien auflösen. Die Grünsäure soll 1 Atom Sauerstoff mehr enthalten, als die grünige.

8) Manihotsäure (Maniokäure, *acide manihotique*).

[Destillirt man den aus der Maniokwurzel (von *Janipha* oder *Jatropha Manihot* s. d.) ausgepressten Saft, scheidet von dem Destillationsrückstande das coagulirte Eiweiss ab und verdunstet zur dünnen Extractconsistenz, so setzen sich in der Ruhe krystallinische Körner von manihotsaurer Magnesia ab. Man löst diese in Wasser, fällt durch Barythydrat und zersetzt den manihotsauren Baryt durch Schwefelsäure. Durch Verdunstung der Flüssigkeit im *Vacuo* erhält man feine, scharf sauer schmeckende, in der Wärme schmelzende, in Wasser und Alkohol lösliche Prismen. Die Säure giebt mit Natron und den alkalischen Erden körnige krystallinische, schmelzbare, nicht giftige Salze, deren Lösungen Eisen-, Blei- und Kupfersalze nicht fällen, mit salpetersaurem Silber aber einen schnell schwarz werdenden Niederschlag geben.]

9) Kaffeesäure (aromatische Kaffeesäure, *acidum caffeicum*, *acide caffeique*, *caffeic acid*).

Wenn man, nach Pfaff, Kaffeedecoct mit essigsaurem Bleioxyd fällt, den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt, zur Syrupsconsistenz abdampft und mit Alkohol vermischt, so löst der Alkohol eine dem Kaffee eigenthümliche Gerbsäure auf, während Kaffeesäure ungelöst bleibt, aber gemengt mit mehreren kaffeesauren Salzen. Kochendes Wasser löst nur die freie Säure auf und lässt ein grünes Gemenge kaffeesaurer Salze zurück. Die Kaffeesäure bildet ein weisses, in Wasser lösliches in Alkohol unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen den eigenthümlichen Geruch des gebrannten Kaffees ausstösst. Die Lösung reagirt sauer, sie wird von Alkalien gebräunt, von Barytwasser und Kalkwasser gelb gefärbt, von Quecksilbersalzen und essigsaurem Blei nicht gefällt; Eisensalze werden von ihr nicht gefärbt. Eiweisslösung wird gefällt, aber die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist nicht grün. Die Salze der Säure sind rein braun. Nach einer Analyse der wahrscheinlich nicht reinen Säure besteht sie aus 29,1 C, 6,9 H, 64,0 O.

10) Kaffeegerbsäure (*acidum coffeo-tannicum*, *acide tannocaffeique*, *tanno-caffeic acid*).

Man erhält diese Säure durch Abdampfen der oben erwähnten alkoholischen Lösung als dunkelbraune, sauer und adstringirend — nicht bitter — schmeckende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Masse. Ihre selbst sehr verdünnte Lösung wird durch Eisensalze grün gefärbt und bei einiger

Concentration auch gefällt Kupferoxyd-Ammoniaklösung wird pistaciengrün gefärbt. Leimlösung und Brechweinsteinlösung werden nicht gefällt, aber Eiweisslösung und die im letzteren Falle über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit färbt sich allmählig grün. Alkalien färben sie rothbraun, kohlensaure Alkalien grünlich, Kalkwasser und Barytwasser geben gelbe Niederschläge. Quecksilbersalze geben einen grauen, später fleischroth werdenden Niederschlag. Chlorgold wird reducirt, Sublimat nicht verändert*).

11) Verschiedene Säuren, welche theils nur durch unvollständige Notizen bekannt, theils fälschlich für eigenthümlich gehalten worden sind.

a) Ahornsäure, von Scherer als Kalksalz in *Acer campestre* angegeben, scheint nur Aepfelsäure zu sein.

b) Anemonensäure, in *Anemone pratensis* und *vulgaris*, wahrscheinlich erst Zersetzungsprodukt des ätherischen Oeles, ist nach Grassmann und Schwartz ein geruchloses, schwach sauer schmeckendes, sauer reagirendes, in Wasser schwer, in Weingeist gar nicht lösliches, nicht flüchtiges Pulver, welches von Salpetersäure gelb, von Schwefelsäure braunroth gefärbt, von Kali zum Theil mit Pomeranzenfarbe gelöst und aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt wird.

c) Atropasäure, schon von Peschier vermuthet, hat Richter neuerdings wieder aus der ammoniakalischen Mutterlauge des nach seiner Methode dargestellten Atropins durch Sättigung mit Kali, Behandlung mit Thierkohle, Abdampfen und Zersetzen des Kalisalzes mittels Schwefelsäure in langen, zugespitzten, flüchtigen Krystallen erhalten, deren Lösung Eisenoxydsalze nicht fällte. Die Menge war zu gering, um über die Eigenthümlichkeit zu entscheiden.

d) Cocoogninsäure ist nach Goebel in dem Samen von *Daphne Gnidium* enthalten; sie bildet farblose, vierseitige Prismen von säuerlich kühlendem Geschmacke, welche in Wasser und Alkohol löslich sind und deren Lösung Kalkwasser, Eisenvitriol, Barytsalze und Kupferoxydsalze nicht fällt.

e) Coniinsäure (Coniumsäure) soll nach Peschier und Trommsdorff in *Conium maculatum* vorkommen. Sie krystallisirt pyramidalisch, hat einen eigenthümlichen Nachgeschmack, löst sich in Wasser, giebt mit Kali ein krystallinisches Salz, mit Kalkwasser einen im Ueberschuss der Säure

---

*) Ueber den muthmasslichen Antheil, welchen diese Säuren an den Eigenschaften des Kaffees haben, wird später die Rede sein.
Anm. d. Uebers.

löslichen Niederschlag, fällt Baryt-, Blei- und Quecksilbersalze, aber nicht salpetersaures Silber.

f) Daturasäure, nach PESCHIER in *Datura Stramonium* enthalten, bildet rhombische, in Wasser lösliche Krystalle, giebt mit Kali und Natron krystallinische Salze, fällt Kalk-, Mangan-, Eisen- und Kupfersalze nicht, aber Baryt-, Blei-, Quecksilber- und Silbersalze.

g) Delphinsäure HOFSCHLAEGER's, aus dem *Semen Staphidis agriae*, soll prismatische, zugespitzte, blendend weisse, in mässiger Hitze flüchtige Nadeln bilden und emetisch wirken.

h) Evonymussäure. Die Samen der Beeren von *Evonymus europaeus* enthalten ein fettes Oel, aus welchem durch Verseifung eine eigenthümliche flüchtige Säure erhalten wird, die nicht weiter untersucht ist.

i) Gingkosäure. Die nach PESCHIER in den Früchten von *Gingko biloba* angeblich enthaltene eigenthümliche Säure scheint nur unreine Gallussäure zu sein.

k) Guajaksäure. Aus der Guajaktinctur will RIGHINI durch Vermischung mit Wasser, Abscheidung des ausgefällten Harzes, Sättigung mit Magnesia, Verdunsten und Zersetzen mittels Schwefelsäure einen Niederschlag erhalten haben, aus welchem Alkohol eine eigenthümliche, in Nadeln krystallisirende Säure ausziehe, welche der Benzoësäure ähnlich sei.

l) Gummisäure (*gummic acid*) nennt THOMSON die von SIMONIN durch Behandlung einer Gummiauflösung mit Chlorgas erhaltene Säure, welche mit Kalk ein neutrales auflösliches und ein basisches unlösliches Salz giebt, in Wasser gut, in stärkerem Alkohol wenig löslich, aber noch nicht weiter untersucht ist.

m) Igasursäure, Strychnossäure (*acidum igasuricum s. strychnicum*). Nach PELLETIER und CAVENTOU ist das Strychnin in der *nux vomica*, *faba St. Ignatii* u. s. w. an eine eigenthümliche Säure gebunden, der man obigen Namen gab. Ihre Eigenschaften kommen jedoch so mit der Milchsäure überein, dass BERZELIUS nicht ansteht, beide für gleich zu halten. WINKLER hielt sie für unreine Gallussäure. Man erhält sie durch Behandlung der mit Aether erschöpften Ignatiusbohnen mittels Weingeist, Abdampfen des Auszugs, Kochen des Rückstandes mit Wasser und Magnesia, Behandlung der Masse mit kaltem Wasser und mit Alkohol und Kochen des ungelöst Gebliebenen mit vielem Wasser. Die so erhaltene Lösung von igasursaurer Magnesia wird durch Bleizucker gefällt und das Bleisalz wie gewöhnlich zersetzt. Die Säure bildet einen bräunlichen Syrup, in welchem kleine, harte, krystallinische Körner sich ausscheiden, ist in Alkohol und Wasser löslich, bildet mit den Alkalien lösliche Salze, welche Eisen-, Silber- und Quecksilbersalze nicht, aber Kupfersalze grünlichweiss fällen.

l) Kermesbeerensäure; die von BRACONNOT in den Stengeln und Beeren der *Phytolacca decandra* aufgefundene Säure scheint Aepfelsäure zu

sein und der Umstand, dass sie Kalkwasser fällt, von einer Verunreinigung abzuhängen.

o) Maulbeersäure, deren Kalksalz nach Klaproth aus den Samen von *Morus alba* ausschwitzen soll, ist nach Tünnermann nichts als Bernsteins.

p) Menispermsäure; Boullay hat sich bemüht zu zeigen, dass in den Kokkelskörnern eine eigenthümliche Säure enthalten sei, welche sich bei Verdunstung der alkoholischen, vom *Picrotoxin* getrennten Mutterlauge krystallinisch absetze, geschmacklos sei, Lakmus röthe, sich in Wasser schwer löse und mit den Alkalien krystallisirbare Salze gebe. Weder Casaseca noch Pelletier und Couerbe habe diese Säure finden können, wohl aber fette Säuren, Aepfelsäure und verschiedene Salze.

q) Opiumsäure, ölige. In dem erschöpften Opiumarke ist nach Pelletier eine gelbliche oder bräunliche, fettige, in Alkohol lösliche, sauer reagirende Säure vorhanden, welche mit Kali und Natron wahre Seifen giebt und aus 72,4 C, 11,8 H, 15,8 O bestehen soll. Von einer anderen Säure des Opiums, an welche das Narotin gebunden zu sein scheint, wird beim Narcotin die Rede sein.

r) Senfsäure; nach neueren Beobachtungen von Simon soll man durch Behandlung des ätherischen Extractes des weissen Senfsamens mit Wasser doch eine Säure erhalten, welche krystallisationsfähig ist, auf Eisen wie Schwefelblausäure und Sulfosinapisin wirkt, aber von jener dadurch, dass sie nicht flüchtig ist, von diesem dadurch, dass sie von Alkalien nicht gelb gefärbt wird, unterschieden sein soll. Mehr über diesen Gegenstand beim Senföl.

s) Smilaxsäure (*acidum smilaspericum.*) Nach Garden ist in der Wurzel von *Smilax aspera* (*Nanari*) eine flüchtige, krystallinische, stechend riechende und schmeckende Säure enthalten, welche bei 40° schmilzt, bei 75° raucht und noch unter 100° sich verflüchtigt. Sie ist in Wasser wenig, in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen leicht löslich; röthet Lakmus schwach; schiesst aus der alkoholischen Lösung in 4seitigen Prismen an. In Schwefelsäure löst sie sich mit blutrother Farbe, mit den Alkalien giebt sie krystallisirbare Salze.

t) Solansäure. Nach Peschier enthalten verschiedene Solanumarten eine krystallisirbare Säure, welche ebenfalls krystallisirbare Salze giebt und Kalk-, Baryt-, Eisen-, Zink- und Kupfersalze gar nicht, Blei-, Quecksilber- und Silbersalze wenig fällt. Baup will kürzlich in den Kartoffelknollen eine neue Säure, *acide solanotuberique*, entdeckt haben.

u) Spiroylsäure. Diese von Loewig durch Behandlung des ätherischen Oels der *Spiraea ulmaria* erhaltene Säure scheint nach Berzelius Vermuthung Mekoninsalpetersäure (s. d.) zu sein. Uebrigens wird mehr von ihr die Rede sein im Zusammenhange mit den übrigen von Loewig aus jenem Oele dargestellten Verbindungen.

v) Stocklacksäure (Lacksäure). John hat aus dem Stocklack oder Schellack, durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser, Abscheidung des Harzes, Verdampfung der Flüssigkeit, Ausziehung mittels Aether, Wiederauflösung des bei Verdampfung des letzteren bleibenden Rückstandes in Wasser, Fällung mit Bleizucker und Zersetzung durch Schwefelwasserstoff eine Säure von folgenden Eigenschaften gewonnen: Sie krystallisirt in Körnern, wird an der Luft feucht, schmeckt sauer, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether; fällt Kalk- und Barytsalze nicht, aber Blei-, Quecksilber- und Eisenoxydsalze weiss, giebt mit Alkalien und Kalk zerfliessliche, in Alkohol lösliche Salze.

w) Tanacetsäure. Nach Peschier ist in den Blüthen von *Tanacetum vulgare* eine nadelförmig krystallisirende, in Wasser lösliche, mit Alkalien prismatische Salze gebende, die Salze von Baryt, Kalk, Blei, Zink, Quecksilberoxydul, Kupfer und Silber fällende Säure enthalten.

x) Veilchensäure ist nach Peretti in der *Viola odorata* enthalten. Bildet farblose, etwas bittere, seidenglänzende Prismen, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, giebt gelbe Salze. Das Eisensalz und das Silbersalz sind auflöslich.

y) Virginische Säure (*acide virginéique.*) Diese noch problematische, flüchtige, scharf riechende und schmeckende, gelbroth gefärbte, fette Säure soll nach Quevenne in der *Polygala Senega* enthalten sein, sich in Wasser nicht, aber leicht in Alkohol und Aether lösen. Die Lösung fällt Eisenoxydsalze grau mit rosenrother Färbung der Flüssigkeit, Bleiessig weiss.

z) Wermuthsäure. Braconnot giebt an, dass in *Artemisia absynthium* eine nicht krystallisirbare, hygroskopische, sehr sauer und etwas bitter schmeckende Säure vorhanden sei, welche Kalk- und Barytwasser fälle, aber nicht Blei- und Silbersalze. Letzteres thut jedoch die Lösung des krystallisirbaren Ammoniaksalzes.

tz) *Acide kalisaccharique*, nach Peligot durch Einwirkung von Kali auf Zucker entstehend, ist noch problematisch s. unter Zucker*).

Ausser den hier aufgeführten Säuren giebt es noch mehrere, welche wir aber, als eigentlich nur im Zusammenhange anderer Verbindungsreihen von Wichtigkeit, an anderen Orten abhandeln werden. So die Ampelsäure (*acide ampelique*) Laurent's, und die Brandsäure und Gelbsäure

---

*) Die von Tozzen angebliche in *Rhus glabra* und *Sambucus canadensis* aufgefundene Sumachsäure ist ganz verschollen und über die nach Schlippe's Angabe im Holzessig vorhandene, der Essigsäure sehr nahe verwandte Säure (bis jetzt ohne Namen) wird das wenige bekannte bei den Produkten der trockenen Destillation erwähnt werden.

Anm. des Uebers.

Unverdorbens so wie die bereits oben erwähnte Chlorophenisinsäure und Chlorophenesinsäure) bei den Produkten der zerstörenden Destillation, die Nelkensäure bei dem Nelkenöl, die Aldehydsäure (acetylige Säure) und die problematische Pteleylsäure an den gehörigen Stellen unter den vom Alkohol und Holzgeist abzuleitenden Verbindungen. Endlich hat man mehrere Stoffe Säuren genannt, welche höchst wahrscheinlich, zum Theil gewiss, diesen Namen nicht verdienen und daher an andere Orte verwiesen werden müssen. So gehören die Anchusasäure, die Chloroxylinsäure Doebereiner's, die Rhabarbersäure (*Rhein*), die Vulpulinsäure Bebert's — wahrscheinlich auch die Aloësäure Runge's — unter die Farbstoffe als Alkannaroth, Holzgrün, Parmelgelb, Rhabarbergelb, Aloëpurpur. Viele Harze hat man mit den Namen von Säuren belegt (z. B. Pininsäure, Sylvinsäure, Copahusäure, Colopholsäure, Fichtensäure, Tannensäure u. s. w.), ohne dass man sich deshalb bewogen fühlen könnte, sie an einem andern Orte abzuhandeln. Den reducirten Indig hat Doebereiner ohne Grund Isatinsäure genannt. Auch wird es gewagt sein, mehrere dem Säuren allerdings nahe stehende extractive Stoffe, welche Thomson als Säuren aufführt, geradezu unter diese zu stellen. Hieher gehören ausser den schon erwähnten Santonin und Smilacin (Parillinsäure Batka's), noch der Schillerstoff (Aesculin von Berzelius, Thomson's *Bicolorie acid*), das Senegin und Saponin sammt den durch Einwirkung der Alkalien auf sie entstehenden schwachen Säuren Polygalasäure Quevenne's und Saponinsäure (Aesculinsäure Thomson's), ferner das Gentisin Leconte's (Gentisinsäure Thomson's), die Pikrotoxinsäure und Unterpikrotoxinsäure Couerbe's (*Picrotoxin*), das Corniin von Geiger (Thomson's *cornic acid*). Alle diese Stoffe werden wir in einer besonderen Gruppe vereinigen. Endlich ist es wohl nach Mulder's neueren Untersuchungen nicht mehr möglich die Pectinsäure oder Gallertsäure als eigentliche Säure aufzuführen; von ihr wird beim Pflanzenschleim gehandelt werden. Unter den ätherischen Oelen giebt es einige, der Verbindung mit Basen fähige, welche sich theoretisch als Analoga der sogenannten Wasserstoffsäuren betrachten lassen, von Einigen auch Säuren genannt worden sind. Ein Aehnliches gilt von manchen Verbindungen organischer Radikale mit Salzbildern. Alle diese Körper können wir so wenig, als Zucker, Stärkmehl und andere, zwar mit Basen verbindbare, aber sonst keine Charaktere einer Säure an sich tragende Stoffe unter die Säuren stellen, wenn sie gleich bei weitester Ausdehnung des Begriffes der Säure dahin gehören mögen. Unter diese Stoffe ist auch die Cerainsäure von Hess zu zählen, von welcher beim Wachs die Rede sein wird.]

Capitel V.

Zusammengesetzte Säuren.

[Eigentliche zusammengesetzte Säuren, in dem Sinne, wie wir sie aus der anorganischen Chemie kennen, nämlich förmliche Verbindungen zweier Säuren, kommen — seit die wahre Natur der Benzoëschwefelsäure ermittelt ist, in diesem Abschnitte nicht vor; es ist sogar nicht wahrscheinlich, dass solche in der organischen Chemie existiren. Wenigstens bedürfen die angeblichen Verbindungen der Margarinsäure, Stearinsäure u. s. w. mit Schwefelsäure, welche man nie isolirt hat, noch einer Untersuchung ihrer wahren Natur. Dagegen kommen viele Verbindungen nicht saurer organischer Radikale mit Säuren vor, die sich als Säuren verhalten. Diese Verbindungen lassen sich aus verschiedenen Gesichtspunkten betrachten. Zuerst nämlich sind sie entweder solche, die wirklich durch Einwirkung derjenigen Säure auf eine organische Verbindung entstanden sind, welche man nachher als ganz oder zum Theil in der zusammengesetzten Säure anwesend annehmen muss, oder solche, welche, auf anderem, zum Theil uns unbekanntem Wege entstanden, nur in Folge der Zersetzung, welche sie erleiden und vermöge theoretischer Spekulation als zusammengesetzte Säuren betrachtet werden. So würden im Sinne Derjenigen, welche das Zerfallen eines Körpers in der Hitze in Kohlensäure und einen anderen Körper als Zeichen seiner zusammengesetzten Natur betrachten, viele der schon abgehandelten Säuren und der noch folgenden indifferenten Stoffe, zusammengesetzte Säuren darstellen, so z. B. die Benzoësäure — Benzinkohlensäure, die Hippursäure — Benzamid-Fumarsäure, die Stearinsäure — Stearin-Kohlensäure u. s. w. Diese Fälle lassen sich ins Unendliche vervielfachen; wir müssen aber in dieser Hinsicht auf die einzelnen Körper verweisen, welche man einer solchen Ansicht für zugänglich hält — zumal da man diese Körper noch in keinem System wirklich als zusammengesetzte Säuren aufgeführt hat. In diese Classe gehören ferner einige Körper, welche mit grösserer Wahrscheinlichkeit für zusammengesetzte Säuren gelten, z. B. die Mandelsäure (Benzoylwasserstoff-Ameisensäure), die einfachen Fette als saure Verbindungen der Fettsäuren mit dem Glycerin, analog den bald zu erwähnenden Verbindungen des Aethers mit den Säuren. — Wichtiger sind diejenigen zusammengesetzten Säuren, welche durch Einwirkung von Säuren auf organische Stoffe entstehen. Hier ist nun zunächst wieder ein doppelter Fall zu unterscheiden. Entweder die einwirkende Säure verbindet sich geradezu mit dem organischen Stoffe in der Art, dass dieser letztere aus der Verbindung wieder abscheidbar ist, aber

die einwirkende Säure die Hälfte ihrer Sättigungscapacität verliert oder mit anderen Worten zur Hälfte durch den organischen Körper gesättigt erscheint. Dieser Fall ist dem, was in der anorganischen Chemie bei Bildung saurer Salze geschieht, so analog und die Verbindungen der hierher gehörenden Säuren gleichen den Doppelsalzen so, dass man, trotz mancher Einwendungen, die sich allenfalls gegen diese Ansicht machen liessen, es jedenfalls für das Einfachste halten muss, diese zusammengesetzten Säuren wie saure Salze zu behandeln. Damit eine zusammengesetzte Säure mit Sicherheit hierher gerechnet werden könne, muss sie bei ihrer Verbindung mit Basen ein Atom Wasser abgeben. Bezeichnen wir nämlich die Säure mit Ac, den organischen Stoff mit R und eine Base mit RO, so ist die allgemeine Form dieser Säuren Ac R + Ac Aq und ihrer Salze Ac R + Ac R O. Hierher gehören alle Verbindungen der sogenannten Aetherarten mit Säuren, die Glycerinschwefelsäure, die Cetenschwefelsäure, die Zuckerschwefelsäure, die Benzoylwasserstoff-Ameisensäure, vielleicht die oben erwähnten Fette; nach Dumas neueren Untersuchungen auch die Indigschwefelsäure; endlich aus der Kategorie der Schwefelsalze die Xanthogensäure und das Mercaptan. — Im anderen Falle tritt eine Reaction zwischen der Säure und dem organischen Stoffe ein und man erhält eine Säure, aus welcher sich der organische Stoff ohne Zersetzung nicht wieder abscheiden lässt, also offenbar in einer veränderten Gestalt vorhanden ist. Hierbei ändert sich nun entweder die Sättigungscapacität der Säure nicht, oder sie vermindert sich auf die Hälfte. Im ersteren Falle, wohin z. B. die Benzoëschwefelsäure und Benzinschwefelsäure gehören, lässt sich annehmen, dass die Säure unverändert in der Verbindung vorhanden und nicht zur Hälfte von dem organischen Stoffe (der sich hier also nicht als Base verhält) gesättigt sei, im zweiten sprechen alle Verhältnisse dafür, dass auch die Säure eine Veränderung erlitten habe und z. B. die Schwefelsäure in Unterschwefelsäure, die Salpetersäure in salpetrige Säure oder die Mittelstufe $N_2 O_4$ übergegangen sei. Man hat nun aber neuerdings nachgewiesen, dass die Benzoëschwefelsäure in der That Unterschwefelsäure enthalte und die Benzinschwefelsäure theoretisch eine ähnliche Betrachtung zulasse. Somit liesse sich denn ziemlich allgemein annehmen, dass in den zusammengesetzten Säuren dieser zweiten Kategorie überhaupt weder der organische Stoff, noch die Säure mehr so vorhanden sind, wie sie vor der Verbindung waren. Charakteristisch für diese ganze Classe von Säuren ist, dass man das organische Radikal nicht abzuscheiden vermag und dass die Sättigungscapacität der ganzen Menge jener Säure entspricht, welche man als vorhanden annehmen kann. Die meisten dieser Säuren entstehen durch Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure und der Salpetersäure auf organische Stoffe; so durch erstere die Isäthionsäure (Aetherunterschwefelsäure), die Naphthalinunterschwefelsäure und ihre Verwandten, die Benzoëunterschwefelsäure, die

Benzinschwefelsäure, die verschiedenen Indigschwefelsäuren, höchst wahrscheinlich auch die Holzschwefelsäure und die hypothetischen Margarin- und Oleinschwefelsäuren u. s w.; durch letztere die Indigsalpetersäure, Pikrinsalpeters., Hämatinsalpeters. Meconinsalpeters. und vielleicht mehrere der durch LAURENT entdeckten Produkte von Einwirkung der Salpetersäure auf Produkte der zerstörenden Destillation. Die Brombenzoësäure und die durch Einwirkung von Platinchlorid auf Aether entstehenden Verbindungen gehören gewissermassen auch hieher, obgleich erstere mehr für sich dasteht. — Von allen hier aufgeführten Säuren werden wir (von THOMSON abweichend) nur die wenigsten hier abhandeln. Die Säuren der ersten Kategorie scheiden von selbst aus, in sofern wir sie als saure Salze betrachten und daher bei den entsprechenden Aetherarten abhandeln müssen. Die Säure der zweiten Kategorie dagegen sind offenbar wahre Säuren, aber durch den in alle Salze mit übergehenden organischen Körper in ihren Eigenschaften modificirt. Wir werden daher nur diejenigen von ihnen hier abhandeln, deren Verständniss recht gut ausser dem Zusammenhange mit dem zu Grunde liegenden organischen Stoffe möglich ist; nämlich die Benzoëunterschwefelsäure, die Brombenzoësäure und die vier erwähnten durch Salpetersäure entstandenen Säuren. Um indessen doch wenigstens eine Uebersicht der bis jetzt angenommenen zusammengesetzten organischen Säuren zu geben, folge zunächst ein Verzeichniss derselben mit Angabe der Abschnitte, wo man ihre nähere Beschreibung zu suchen hat.

A) Zusammengesetze Säuren der ersten Kategorie.

a) Verbindungen des Aethers (Aethyloxyd's) sämmtlich in dem Capitel vom Weingeist zu suchen:

1) Aetherschwefelsäure (Weinschwefelsäure, THOMSON's *althionic acid*, saures schwefelsaures Aethyloxyd, *acidum vino-sulphuricum*).

2) Aetherphosphorsäure, (Phosphorweinsäure, saures phosphorsaures Aethyloxyd).

3) Aetherarseniksäure (Arsenikweinsäure, saures oxalsaures Aethyloxyd).

4) Aetheroxalsäure (Oxalweinsäure, saures oxalsaures Aethyloxyd).

5) Aetherkohlensäure, nur im Kalisalze bekannt.

6) Aetherweinsäure (Weinsteinweinsäure, saures weinsaures Aethyloxyd).

7) Aethertraubensäure (saures traubensaures Aethyloxyd).

8) Aetherkampfersäure (Kampferweinsäure, saures kampfersaures Aethyloxyd).

9) Xanthogensäure (Aethyloxyd-Bisulfocarbonat).

10) Mercaptan (Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl).

b) Verbindungen des Holzäthers (Methylenhydrats, Methyloxyds), sämmtlich im Capitel vom Holzgeist zu suchen.

11) Methylenschwefelsäure (Holzätherschwefelsäure, saures schwefelsaures Methyloxyd).

12) Methylenweinsäure (Holzätherweinsäure, saures weinsaures Methyloxyd).

13) Methylenmercaptan (Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl).

c) Verbindungen des Mesityloxyds (Aether des Essiggeistes), im Capitel vom Essiggeiste zu suchen und z. Th. in Hinsicht ihrer Constitution noch problematisch.

14) Mesitylenschwefelsäure.

15) Mesitylendoppelschwefelsäure.

16) Mesitylen-unterphosphorige Säure.

17) Mesitylen-Phosphorsäure.

d) Problematische Verbindung des Kartoffelfuselöläthers.

18) Amilénschwefelsäure von Cahours s. unter Fuselöle.

e) Verbindungen des Glycerins, im Capitel von den fetten Oelen zu suchen.

19) Glycerinschwefelsäure.

20) Stearin (Glycerinstearinsäure).

21) Margarin (Glycerinmargarinsäure).

22) Olein (Glycerinölsäure).

23) Cocin (Glycerincocinsäure).

24) Elaïdin (Glycerinelaïdinsäure).

25) Palmin (Glycerinpalminsäure).

f) Verbindung des Wallräthäthers mit Schwefelsäure, streng genommen in die animalische Chemie gehörig;

26) Cetenschwefelsäure.

g) Problematische Verbindungen des Zuckers;

27) Zuckerschwefelsäure (*acide sulfosaccharique* Peligot's) s. unter Zucker.

h) Nach Dumas die Verbindungen des Indigoradikals mit Schwefelsäure; s. unter Indig (Farbstoffe).

28) Indigschwefelsäure und

29) Indigdoppelschwefelsäure (Phönicinschwefelsäure).

i) Verbindung des Benzoylwasserstoffs mit Ameisensäure:

30) Formobenzoylsäure (Mandelsäure) s. unter Bittermandelöl. Vielleicht auch

31) Bittermandelölschwefelsäure.

B) Zusammengesetzte Säuren der zweiten Kategorie.

a) Durch Schwefelsäure gebildet:

1) Margarinschwefelsäure und 2) Oleinschwefelsäure, schon unter den fetten Säuren erwähnt, so weit sie bekannt sind.

3) Aethionsäure und 4) Isäthionsäure (Aetherunterschwefelsäure) s. unter Weingeist.

5) Elaylschwefelsäure? s. unter Weingeist.

6) Naphthalinunterschwefelsäure (Naphthalinschwefelsäure).

7) Naphthinunterschwefelsäure.

8) Glutinunterschwefelsäure, s. sämmtlich unter Naphthalin (Produkte der trockenen Destillation.)

9) Holzschwefelsäure (*acide vegetosulforique*) s. unter Holzfaser.

10) Benzinschwefelsäure (Benzidunterschwefelsäure) s. unter Bittermandelöl.

11) Benzoëunterschwefelsäure (Benzoëschwefelsäure) s. unten.

12—18) Vielleicht die verschiedenen Indigschwefelsäuren: Indigschwefelsäure, Indigunterschwefelsäure, Flavinschwefelsäure, Viridinschwefelsäure, Fulvinschwefels., Rufinschwefels. Phönicinschwefels. s. Indig.

b) Durch Salpetersäure gebildet.

19) Indigsalpetersäure (Indigsäure, *acide anilique* von Dumas).

20) Pikrinsalpetersäure (Kohlenstickstoffsäure, Welters Bitter, *acide picrique* von Dumas).

21) Hämatinsalpetersäure.

22) Mekoninsalpetersäure. S. sämmtlich weiter unten.

c) Durch Brom gebildet.

23) Brombenzoësäure s. unten.

d) Durch Platinchlorid gebildet:

24) Elaylplatinchlorür (Säure der Zeise'schen Platinsalze) s. unter Weingeist.

Bei den immer fortgesetzten Untersuchungen über die innere Constitution der organischen Körper und über ihr Verhalten zu den Säuren, ist es wahrscheinlich, dass noch eine grosse Anzahl zusammengesetzter Säuren beider Kategorien theils schon existirt, theil noch gebildet werden wird und dass obiges Verzeichniss schon in diesem Augenblicke nicht mehr vollständig ist. Um so wichtiger ist es, die Nomenclatur dieser Säuren so einzurichten, dass der Name so viel als möglich so wohl die darin vorhandene Säure, als den Ursprung des organischen Radikals andeutet — wie man diess bereits bei einer grossen

Anzahl der aufgezählten Säuren durchgeführt sieht. — Wir gehen jetzt zu Beschreibung der wenigen Säuren des Verzeichnisses über, welche nicht in spätere Abschnitte verwiesen worden sind.]

1) Benzoëunterschwefelsäure (Benzoëschwefelsäure, *(acidum benzosulphuricum s. benzohyposulphuricum, acide benzosulphurique, benzosulphuric acid)**).

Benzoësäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure unverändert auf und wird durch Verdünnung mit Wasser wieder ausgefällt. Bringt man sie aber, nach Mitscherlich, mit der Hälfte ihres Gewichts wasserfreier Schwefelsäure zusammen, so verwandelt sich das Gemenge unter Wärmeentwickelung in eine zähe durchscheinende Masse. Verdünnt man diese nun mit Wasser und sättigt sie mit kohlensaurem Baryt, so fällt schwefelsaurer Baryt zu Boden, während benzoëschwefelsaurer Baryt aufgelöst bleibt und aus der filtrirten Flüssigkeit durch Abdampfen nach vorgängigem Salzsäurezusatz ausgeschieden werden kann. Die erhaltenen Krystalle von saurem benzoëschwefelsaurem Baryt löst man in 20 Theilen kaltem Wasser, fällt durch Schwefelsäure den Baryt und dampft die Flüssigkeit so lange ab, bis sie bei +150° noch nicht siedet. Lässt man dann erkalten, so erstarrt das Ganze zu einer krystallinischen Masse von Benzoëschwefelsäure.

Die Säure bildet eine feste, krystallinische Masse, welche an feuchter Luft zerfliesst, sich bei 150° noch nicht zersetzt, auch durch concentrirte Salpetersäure nicht zersetzt wird. Mit Basen giebt sie zwei Reihen Salze, die sogenannten neutralen Salze enthalten 2, die sauren 1 Atom Basis auf das Atom Unterschwefelsäure, welches in der Säure vorhanden angenommen werden muss. Mit den Alkalien, Baryt, Magnesia, Eisenoxydul, Kobaltoxyd, Zinkoxyd und Kupferoxyd kann man krystallisirbare Salze darstellen. Das neutrale Kalisalz ist zerfliesslich, das saure verwittert an der Luft. Das neutrale Barytsalz, welches man (s. oben.) zu Darstellung der Säure benutzt, giebt keine bestimmten Krystalle und verliert bei 100° Krystallwasser; es ist in Wasser löslich. Das saure Barytsalz, welches leicht krystallisirt und 9,6 p. C. Krystallwasser enthält, löst sich schwieriger auf.

[Man hielt die Säure früher aus 39,34 Benzoësäure, 56,26 Schwefelsäure und 4,4 Wasser bestehend, also $= C_{14} H_{10} O_3 + 2 SO_3 + Aq$. Indessen haben neuere Analysen des sauren und neutralen Barytsalzes, des neutralen

---

*) Thomson vermengt die Benzoëschwefelsäure mit der Benzinschwefelsäure; die erste Hälfte seines Artikels handelt, ohne den Unterschied anzugeben, nur von der letzteren. Anm. des Uebers.

Bleisalzes und Silbersalzes von FEHLING gezeigt, dass die von MITSCHERLICH angegebenen Verhältnisse der Elemente zwar richtig, aber die Constitution der Säure eine andere sei. Sie ist nämlich $= C_{14} H_8 O_3 + S_2 O_5 + 2Aq$, also eine zweibasische Säure, in welcher die Schwefelsäure als Unterschwefelsäure und die Benzoësäure auch nicht mehr als solche vorhanden ist. Diese Annahme erklärt alle Erscheinungen und das Auftreten zweier Reihen von Salzen vollkommen; sie wird als wahr bewiesen, dadurch, dass die Salze der Säure, mit Kali bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt, einen Rückstand geben, in welchem neben schwefelsaurem Kali auch schwefligsaures Kali enthalten ist (Beweis für Unterschwefelsäure) und dass die wasserfreien neutralen Salze mit Baryt, Bleioxyd und Silberoxyd sämmtlich $= C_{14} O_8 O_3 + S_2 O_5 + 2RO$ sind, d. h die Elemente eines Atoms Wasser weniger enthalten, als nach der frühern Annahme nöthig war.]

2) Brombenzoësäure (*acidum bromobenzoicum*, *acide bromobenzoique*, *bromobenzoic acid*).

[Wenn man nach PELIGOT benzoësaures Silberoxyd auf passende Art der anhaltenden Einwirkung von Bromdämpfen aussetzt, so entwickelt sich Bromwasserstoffsäure und man erhält ein Gemenge von Bromsilber und Brombenzoësäure, aus welchem man letztere durch Aether, Alkohol oder Holzgeist auszieht. Beim Verdunsten der Lösung bleibt sie als krystallinische, bei 100° schmelzende, bei 250° unverändert sublimirende, mit grünlicher Flamme brennbare, in Wasser wenig lösliche Masse zurück, welche von Chlor nicht zersetzt wird und aus 53,1 C, 2,8 H, 20,0 O, 24,1 Br besteht, also $= C_{14} H_8 O_4 Br$ ist, da in ihren Salzen die Base 4mal weniger Sauerstoff enthält, als die Säure *). Die alkalischen Salze sind leicht löslich, die Erdensalze und meisten Metallsalze schwer; das Eisenoxydsalz gar nicht. Das Bleisalz giebt schöne gelbe Krystalle. Aus den Lösungen dieser Salze wird der Brom nicht durch Silberlösung ausgefällt. Durch Erhitzung der Säure mit Kali oder Kalium erhält man jedoch Bromkalium.]

3) Indigsäure (Indigsalpetersäure, *acidum nitroanilicum*, *acide indigotique*, *nitroanilique*, *anilique*; *indigotic acid*).

[Indigo wird durch gelinde Erwärmung mit 2 Theilen Salpetersäure von 1,28 und 2 Th. Wasser lebhaft zersetzt. Nach Erkalten der Masse schwimmt oben auf eine harzige Substanz, aus welcher sich durch Aus-

*) Sie ist = Benzoësäure, in welcher 1 Atom Wasserstoff durch Brom ersetzt und 1 Atom Sauerstoff neu hinzugekommen ist.
Anm. des Uebers.

kochen mit Wasser Indigsäure ausziehen lässt; man vereinigt diesen Auszug mit der übrigen sauren Flüssigkeit und dampft zur Krystallisation ab. Man erhält blassgelbe Nadeln von unreiner Indigsäure, welche man in Wasser auflöst und mit kohlensaurem Bleioxyd digerirt. Der Niederschlag enthält Harz und Pikrinsalpetersäure an Bleioxyd gebunden, in Auflösung geht ein indigsaures Bleisalz. Eine kalt gesättigte Lösung des letztern in Wasser wird durch Salpetersäure zersetzt und so die ganz reine Säure abgeschieden. Die mittels Schwefelsäure aus dem Bleisalze abgeschiedene Säure bedarf meist noch des Umkrystallisirens.

Die reine Säure bildet farblose, sternförmig gruppirte Nadeln von schwach saurem, bitterem und adstringirendem Geschmacke, welche bei vorsichtiger Erhitzung ohne Zersetzung schmelzen und sublimiren, bei schneller Erhitzung und durch trockene Destillation aber zum Theil zersetzt werden. Sie löst sich in 1000 Theilen kalten, in allen Verhältnissen kochenden Wassers. Die Lösung soll, wenn Wasser in *statu nascenti* mit ihr in Berührung kommt, kupferroth werden und braune Flocken absetzen. Sie reagirt sauer, fällt Leimlösung nicht, verändert Eisenoxydulsalze nicht, röthet aber Eisenoxydsalze. Von Salpetersäure wird die Indigsäure in die folgende Säure umgeändert. Die Indigsäure treibt zwar die Kohlensäure aus ihren Salzen aus und giebt mit Basen etwas bittere, gelbroth bis roth gefärbte und meist auflösliche und krystallisirbare Salze, welche beim Erhitzen allmählig ohne Luftentwickelung schwach detoniren — ihre Verwandtschaft ist aber doch so gering, dass es sehr schwer ist, bestimmt zusammengesetzte Salze zu erhalten. Deswegen ist man auch über ihre Zusammensetzung noch nicht ganz im Reinen. Nach Buff besteht sie aus 49,24 C, 2,42 H, 7,22 N, 41,12 O; nach Dumas aus 48,23 C, 2,76 H, 7,73 N, 41,28 O. Buff hielt sie für $C_{18} N_2 O_{10}$ (ohne Wasserstoff), Berzelius für $C_{14} H_4 N_3 O_{14} + Aq$, Dumas endlich neuerdings, in Folge nicht angegebener Analysen des Silber- und Ammoniaksalzes, für $C_{14} H_8 N_2 O_9$. Letzteres wird sich $C_{14} H_8 O_4 + N_2 O_5$ oder $C_{14} H_8 O_5 + N_2 O_4$ schreiben lassen, je nachdem in der Säure Salpetersäure oder (nach Couerbe und Anderen) Untersalpetersäure in Verbindung mit dem vom Indig abgeleiteten organischen Radikale zu denken wäre. Wir kommen unter Indig noch einmal darauf zurück.]

4) Pikrinsalpetersäure (Kohlenstickstoffsäure, Welters Bitter, Indigbitter, *acidum nitropicricum, acide carbazotique, picrique; carbazotic acid.*)

[Bei stärkerer Einwirkung einer mehr concentrirten Salpetersäure auf Indigo, Indigsäure und eine grosse Anzahl organischer Stoffe erhält man unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas eine Flüssigkeit, welche beim

Erkalten gelbe, glänzende Krystalle absetzt, die sich durch Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisiren reinigen lassen. Bei weniger guter Leitung der Operation entsteht nebenbei noch künstlicher Gerbstoff (s. d.) und Harz. Jener gelbe, bittere Stoff ist unter dem Namen des Welterschen Bitters in unreiner Gestalt längst als sehr allgemeines Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf organische Stoffe bekannt. Um jene Krystalle noch mehr zu reinigen, löst man sie in Wasser, sättigt die Lösung durch kohlensaures Kali, lässt das Kalisalz mehrmals krystallisiren, löst es in wenig kochendem Wasser auf, setzt eine Säure zu und lässt erkalten. Beim Erkalten schiesst die reine Säure an.

Die reine Säure krystallisirt in gelben, stark glänzenden, dreiseitigen Blättern oder Prismen von sehr bitterem Geschmacke. Sie ist schmelzbar, unverändert sublimirbar ohne Wasser abzugeben, an der Luft ohne Explosion entzündlich; dagegen explodirt sie beim Erhitzen mit Phosphor oder Kalium. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem, so wie in Alkohol und Aether. Die tiefgelben Lösungen reagiren sauer. Von Chlor, Salzsäure und Salpetersäure wird sie nicht angegriffen, von Schwefelsäure unverändert gelöst.

Nach Liebig, welcher sie Kohlenstickstoffsäure nannte, enthält die Säure keinen Wasserstoff sondern besteht aus 36,1 C, 16,7 N, 47,2 O = $C_{12} N_6 O_{15}$. Dumas fand aber 31,8 C, 1,4 H, 18,5 N, 48,3 O. Durch Analyse mehrerer Salze will Letzterer neuerdings die Formel $C_{12} H_4 N_6 O_{13}$ als die richtige erkannt haben. Da nun das Kalisalz dieser Säure bei gelindem Schmelzen mit Kalihydrat salpetersaures Kali liefert, so scheint es fast, als wenn sie eher in die erste Kategorie der zusammengesetzten Säuren gehöre, d. h. Verbindung eines abscheidbaren, organischen Radikals mit Salpetersäure — in Form eines sauren Salzes sei. Dieses Radikal würde = $C_{12} H_4 N_2 O_3$ und daher die krystallisirte Säure = $(C_{12} H_4 N_2 O_3 + N_2 O_5) + (N_2 O_5 + Aq)$ sein, was um 1 Wasseratom von der zuletzt angegebenen Formel Dumas abweicht, aber mit dessen Analyse der freien Säure sehr gut übereinstimmt. In den Salzen ist das Wasseratom durch eine Base ersetzt. Die pikrinsalpetersauren Salze sind sehr gut characterisirt. Sie sind meist gelb, krystallisirbar, glänzend und explodiren bei rascher Erhitzung plötzlich und äusserst heftig — das Bleisalz sogar durch Stoss. Schwach, mehr durch Abbrennen, detoniren das Silber- und Quecksilbersalz. Sehr characteristisch ist das nur in 260 Theilen kalten Wassers lösliche, in gelben, vierseitigen glänzenden, Prismen krystallisirende Kalisalz, welches beim Anschiessen aus verdünnten Lösungen in reflectirtem Lichte ein roth und grünes Farbenspiel zeigt. Die Salze der anderen Alkalien sind leichter löslich. Man hat daher die Säure als Reagens auf Kali gebraucht, und zwar, da das Kalisalz in verdünntem Weingeist noch schwerlöslicher ist, als in Wasser, in der weingeistigen Lösung.]

5) Hämatinsalpetersäure (*acidum nitrohaematicum*).

[Wenn man, nach Berzelius, die vorige Säure mit schwefelsaurem Eisenoxydul, dann mit Wasser und Barythydrat mengt und das Gemenge digerirt, so fällt Eisenoxyd zu Boden und ein blutrothes Barytsalz geht in Auflösung. Man entfernt durch Kohlensäure den Barytüberschuss, fällt durch Bleizucker und zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas; die ganze Masse wird erhitzt und auf einem Filter mit siedendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat verdampft man zur Krystallisation.

Die Säure bildet kleine, braune, fast geschmacklose Körner, welche in der Wärme schmelzen und sich mit schwacher Detonation unter Zurücklassung einer ganz verbrennlichen Kohle und Entwickelung von Cyanammonium zersetzen. Sie löst sich schwer in Wasser mit gelber Farbe. Von Salpetersäure wird sie unverändert aufgelöst.

Die Salze sind braun, zuweilen mit grünem Metallglanz, in Auflösung blutroth, bitter, beim Erhitzen detonirend. Säuren scheiden die Hämatinsalpetersäure ab, wobei die rothe Lösung gelb wird.]

6) Meconinsalpetersäure (Meconinuntersalpetersäure, *acidum nitromeconicum s. hyponitromeconicum*).

Couerbe fand, dass Meconin (einer der im Opium vorhandenen Stoffe) von Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur mit gelber Farbe aufgelöst wird. Durch Abdampfen der Lösung in gelinder Wärme setzen sich ohne die geringste Entwickelung von salpetriger Säure gelbe Krystalle ab und zuletzt erstarrt die ganze Masse beim Erkalten zu solchen Krystallen. Man löst dieselben in kochendem Wasser und lässt sie durch Erkalten auskrystallisiren. Nochmalige Krystallisation aus heissem Alkohol stellt sie völlig rein dar.

Die reine Säure krysallisirt in langen, zarten, hellgelben, vierseitigen Prismen, welche bei 150° schmelzen, bei 190° zum Theil unverändert sublimiren In grösserer Hitze zersetzt sich der unsublimirte Theil unter Bittermandelgeruch. Auf glühenden Kohlen verbrennt sie unter Verbreitung eines dem *Crataegus Oxyacantha* ähnlichen Geruches. Sie löst sich in Wasser und Alkohol mit gelber, in Aether ohne Farbe; auch die wässerige und alkoholische Lösung werden durch Zusatz einiger Tropfen Aether farblos. Concentrirte Säuren lösen die Säure in der Wärme auf und beim Erkalten krystallisirt die Säure unverändert heraus. Diese Lösungen erscheinen bei Verdünnung mit Wasser farblos und setzen vollkommen weisse Prismen ab. Die Lösung der Meconinsalpetersäure fällt Eisensalze rothgelb, Kupfersalze hell-

grün, Mangan-, Kalk-, Quecksilber-, Blei- und Goldsalze gar nicht. Die Salze der Säure mit Alkalien sind leicht löslich und rothgelb; Säuren fällen die Meconinsalpetersäure unverändert heraus.

Nach Couerbe besteht die Säure aus 50,4 C, 3,9 H, 6,3 N, 39,4 O; sie ist also = $C_{20}H_{18}N_2O_{12}$ [oder wahrscheinlicher $C_{20}H_{18}N_2O_{11}+Aq.$] Wasserfrei wird man sie also $C_{20}H_{16}O_6+N_2O_5$ oder $C_{20}H_{16}O_7+N_2O_4$ oder $C_{20}H_{16}O_8+N_2O_3$ schreiben können. Berzelius glaubt, dass die von Loewig durch Erhitzung des Oels der *Spiraea ulmaria* mit Salpetersäure entstehende gelbe Säure (Spiroylsäure), welche geruchlos und anfangs fast geschmacklos, schmelzbar, z. Th. sublimirbar, in Wasser (besser in heissem), Alkohol und Aether löslich ist, in gelben Prismen krystallisirt und mit Alkalien gelbe, durch Erhitzung detonirende Salze giebt — nichts als Meconinsalpetersäure sei. Loewig sagt, sie enthalte 51,18 C, 3,43 H und 45,39 O, ohne Stickstoff, welcher doch aus der detonirenden Eigenschaft der Salze hervorgeht. Da Loewig den Sauerstoff durch den Verlust bestimmte, so kann man dessen Menge füglich für die Summe des Stickstoff- und Sauerstoffgehaltes ansehen und wird dann finden, dass Loewig's Analyse der Formel der Meconinsalpetersäure recht gut entspricht.]

Anhang. Ueber die Unterscheidung der vorzüglichsten organischen Säuren.

Wenn gleich die characteristischen Eigenschaften aller aufgeführten Säuren bereits angegeben worden sind, wird doch eine kurze Zusammenstellung der bestimmtesten Kennzeichen an diesem Orte von Nutzen sein. Man wird finden, dass in manchen Fällen diese Unterscheidung äusserst schwierig ist, wie denn überhaupt eine vollkommen sichere Unterscheidung der meisten organischen Säuren nur durch Elementaranalyse und Bestimmung der Sättigungscapacität möglich ist.

Die Eintheilung der Säuren, wie wir sie oben angegeben haben, ist auch hier wichtig.

1) Flüchtige Säuren, im Allgemeinen dadurch erkennbar, dass sie sich im freien Zustande verflüchtigen lassen, und wenn sie aus ihren Salzen durch andere Säuren ausgetrieben werden, in der Hitze ebenfalls in Dampfgestalt entweichen. Lassen diese Säuren bei ihrer Verflüchtigung einen Rückstand, so deutet diess auf eine Verunreinigung.

Essigsäure ist im freien Zustande leicht an ihrem Geruche und in ihren Salzen ebenfalls dadurch zu erkennen, dass beim Uebergiessen mit Schwefelsäure der Essigsäuregeruch erscheint. Die Essigsäure verändert die Auflösungen neutraler Eisenoxydsalze nicht, setzt man aber Ammoniak zu, so färbt sich die Flüssigkeit blutroth — eben so verhalten sich die neu-

tralen essigsauren Salze. Freie Säure, ausser Essigsäure, zerstört diese Farbe und Ammoniaküberschuss fällt das Eisenoxyd aus. Die Essigsäure fällt weder Eiweiss- noch Leimlösung, aber Chondrinlösung.

Die Ameisensäure ist theils ebenfalls an ihrem Geruche erkennbar, theils dadurch, dass sie und ihre neutralen auflöslichen Salze Gold-, Platin-, und Silberauflösungen unter Kohlensäureentwickelung reduciren; in Sublimatlösung entsteht ein Niederschlag von Calomel; Bleilösungen geben einen nadelförmigen Absatz von ameisensaurem Blei. Gegen Eisenoxydsalze verhält sich die Ameisensäure wie Essigsäure, aber beim Erhitzen mit Schwefelsäure entwickeln ihre Salze Kohlenoxydgas.

Die Milchsäure unterscheidet sich von der Essigsäure durch ihre Geruchlosigkeit, daher auch ihre Salze mit Schwefelsäure keinen Geruch entwickeln, ferner dadurch, dass sie mit Zinkoxydsalzen einen krystallinischen Niederschlag giebt und Eiweisslösung fällt.

Oxalsäure ist von allen anderen organischen Säuren dadurch unterschieden, dass ihr Ammoniaksalz Kalksalze augenblicklich weiss und pulvertörmig fällt, ferner dadurch, dass ihre mit Salpetersäure versetzte Lösung mit basisch essigsaurem Blei einen in Salpetersäure unauflöslichen, also nicht wieder verschwindenden Niederschlag (ein Doppelsalz von oxalsaurem und salpetersaurem Bleioxyd) giebt.

Bernsteinsäure und Benzoësäure unterscheiden sich gemeinschaftlich von anderen flüchtigen Säuren durch die Eigenschaft, Eisenoxydsalze für sich unvollständig, aber nach vorheriger Sättigung mit Ammoniak oder als Ammoniaksalz vollständig zu fällen. Untereinander sind sie allenfalls dadurch zu unterscheiden, dass die Bernsteinsäure sich nie ohne allen Rückstand verflüchtigt, dass bernsteinsaures Ammoniak Kupfersalze grün, Kobaltsalze erst nach längerer Zeit roth fällt, während benzoësaures Ammoniak Kupfersalze aschfarbig, Kobaltsalze sogleich weiss, nur wenig röthlich fällt. Die Benzoësäure wird aus ihren nicht zu verdünnten alkalischen Lösungen von Säuren ausgefällt. Sind die Säuren so unrein, dass die Flüchtigkeit nicht mehr als Zeichen dienen kann, vielleicht auch die Fällung des Eisenoxyds verhindert wird, so muss man zu genauerer Untersuchung seine Zuflucht nehmen. Hier kann unter anderm dienen, dass die Bernsteinsäure Chromsäure nicht reducirt, wie die Weinsäure — überhaupt die Abwesenheit der characteristischen Zeichen der hauptsächlichsten nicht flüchtigen Säuren.

2) Nicht flüchtige Säuren.

Aepfelsäure, Traubensäure, Citronensäure und Weinsäure werden unterschieden durch ihr Verhalten zu Kalkwasser. Setzt man nämlich zu einer wässerigen Auflösung der fraglichen Säuren Kalkwasser in Ueberschuss, so wird sogleich ein Niederschlag entstehen, wenn Weinsäure oder Traubensäure vorhanden war; war es erstere, so löst er sich durch Zu-

satz von etwas Salmiaklösung wieder auf, was der traubensaure Kalk nicht thut. Citronensäure und Aepfelsäure geben in der Kälte keinen Niederschlag, erstere aber, wenn man erhitzt; letztere auch dann nicht. Weinsäure fällt schwefelsauren Kalk nicht, aber Traubensäure. Weinsäure reducirt Chromsäure zu Chromoxyd.

Von Kalkwasser nicht gefällt werden auch Equisetsäure und Fumarsäure; erstere aber durch Barytwasser, beide durch Bleizucker krystallinisch — aber das fumarsaure Bleioxyd löst sich beim Erhitzen wieder auf.

Zuckersäure wird durch Kalk- und Barytwasser nicht gefällt, aber durch Bleizucker flockig.

Die Gerbsäure erkennt man durch ihr Verhalten zu Eisenoxydsalzen, Leimlösung und Brechweinstein.

Gallussäure ist von ihnen dadurch bestimmt unterschieden, dass sie Leimlösung nicht fällt, so wie auch die Lösungen der Alkaloide.

Mekonsäure und ihre Brenzsäuren, so wie Brenzgallussäure färben Eisenoxydsalze roth. Ihre gegenseitige Unterscheidung ist nur durch vollständige Prüfung der Eigenschaften möglich.

3) Die fetten Säuren sind durch ihre Leichtschmelzbarkeit und ihre Eigenschaft mit Alkalien schäumende Auflösungen zu geben, im Allgemeinen leicht zu erkennen; sehr schwer ist aber die Unterscheidung der einzelnen.

In Bezug auf die seltener vorkommenden organischen Säuren müssen wir auf die Beschreibung einer jeden verweisen.

Zweite Classe.

Pflanzenalkaloide.

[Die wichtige Classe der Pflanzenbasen d. h. derjenigen Pflanzenstoffe, welche sich in ihren Eigenschaften unzweifelhaft den Alkalien anschliessen, besteht überhaupt erst seit 1816, wo Sertuerner zuerst die alkalische Natur des von ihm im Opium aufgefundenen Morphins nachwies. Man hat zwar seit dieser Zeit eine nicht unbeträchtliche Anzahl unzweifelhafter und eine noch grössere Menge zweifelhafter Alkaloide aufgefunden, wahrscheinlich aber kennen wir nur den geringsten Theil der wirklich existirenden Pflanzenbasen, so wie wir auch noch keineswegs über die wahre Natur derselben ins Reine sind. Diess letztere ist in so fern unangenehm, als es unter den Pflanzenstoffen nicht wenige giebt, welche einer Verbindung mit Säuren fähig sind,

ohne dass man sie doch hieher rechnen könnte; wie z. B. den Aether. Es wäre deshalb nöthig, bestimmte Charactere für die Alkaloide festzustellen. Glücklicherweise zeigen die bis jetzt bekannten Alkaloide in gewissen Eigenschaften eine so grosse Uebereinstimmung, dass sich daraus wenigstens etwas abstrahiren lässt. Die meisten Alkaloide reagiren im freien Zustande alkalisch; sie verbinden sich alle in bestimmten Verhältnissen mit Säuren zu grösstentheils krystallisirbaren, vollkommen neutralen Salzen, haben aber meist eine gewisse Neigung zu Bildung zweifach saurer Salze; sie fällen die meisten Metalloxydsalze und werden ohne Ausnahme von Gerbstofflösung als zweifach gerbsaure Salze niedergeschlagen*). Sie sind fast alle in Wasser schwer, in kochendem absolutem Alkohol am leichtesten löslich. Mit Wasserstoffsäuren vereinigen sie sich, selbst im wasserfreien Zustande, direct ohne Wasserabscheidung zu erzeugen. Zum Theil auch mit Jod; das Chlor aber wirkt auf mehrere characteristisch zersetzend ein. Salpetersäure erzeugt mit allen Alkaloiden Oxalsäure, oft auch Pikrinsalpetersäure. Alle bis jetzt entdeckte wahre Alkaloide enthalten Stickstoff und zwar nach Liebig's Untersuchungen in einer solchen Menge, dass ihre Sättigungscapacität als von einem fertig vorhandenen Ammoniakatom abhängig gedacht werden kann; die mit einem Atom Säure verbundene Base enthält nämlich durchgängig (wovon jedoch Strychnin und Brucin eine Ausnahme zu machen scheinen) 2 Atome Stickstoff. Das erwähnte Verhalten der Basen zu Wasserstoffsäuren spricht für diese Ansicht — dagegen vielleicht, dass man ein vollkommen wasserfreies schwefelsaures Strychnin herstellen kann, dass die cyansauren Salze der Alkaloide durch Auflösen in Wasser und Verdunsten keinen Harnstoff liefern, dass man endlich im Aether schon eine stickstofffreie Pflanzenbasis kennt — wodurch die basische Eigenschaft als nich abhängig vom Stickstoffe erwiesen wird Letzterer Grund kommt freilich nicht sehr in Betracht, da wir auch Vieles nicht Säure nennen, was sich unzweifelhaft mit Basen verbindet — es kommt hier darauf an, ob ein Stoff an sich als sauer oder alkalisch erkennbar ist. Das ist beim Aether nicht der Fall, wohl aber bei den bestimmt characterisirten Alkaloiden. Nehmen wir also immerhin Stickstoffgehalt als wesentlich für den Begriff eines wahren Alkaloides an, ohne die theoretische Frage über die Rolle dieses Stickstoffes entscheiden zu können. Die Entscheidung über die wahre Zusammensetzung der Alkaloide wird auch durch den Umstand sehr erschwert, dass bei dem grossen Atomgewichte der Alkaloide und der grossen Anzahl einfacher Atome, welche sie enthalten — eine ganz genaue Formel zu geben da fast unmöglich wird, wo uns nicht andere Relationen unterstützen. Unter diesen Relationen ver-

*) Man vergleiche die Anmerkung zur Eichengerbsäure.
Anm. des Uebers.

stehen wir eine gewisse Uebereinstimmung in der Zusammensetzung verschiedener hinsichtlich des Ursprungs übereinkommender Alkaloide z. B. des Chinins, Cinchonins und Aricins, des Codeins und Morphins. — Im Allgemeinen giebt man den Namen der Alkaloide die Endung *in* (*ine*, *ina*), im Lateinischen *um* (vielleicht besser *ina*), und bezeichnet sie durch ein über die Anfangsbuchstaben gesetztes Kreuz. Bei dem grossen Ueberhandnehmen der Endung *in* in der Pflanzenchemie, wäre es wohl nicht unzweckmässig, nach dem Vorschlage von Wiggers dadurch die Alkaloide erkennbar zu machen, dass man ihnen allein diese Endung liesse, alle anderen nicht basischen, bisher auf *in* endigenden Pflanzenstoffe auf *it* endigte. Für die Radikale grösserer Verbindungsreihen ist die von Berzelius und vielen deutschen Chemikern angenommene *yl* sehr zweckmässig, während andere sich auch hier der Endung *in*, die Franzosen des wenig ausgezeichneten *ène* häufig bedienen.

So wenig es bei den in ihren Eigenschaften so sehr verschiedenen organischen Säuren möglich war, irgend etwas Allgemeines über die Darstellung zu sagen, so gut geht diess hier an. Da die Alkaloide in den Pflanzen nie frei, sondern stets in Verbindung mit einer Säure — meist Aepfelsäure und Gallussäure, zuweilen auch einer eigenthümlichen Säure — vorkommen, so erhält man sie im Allgemeinen am leichtesten, wenn man die Pflanzentheile mit Wasser (oder Alkohol) unter Zusatz kleiner Mengen einer Säure (meist Salzsäure) auszieht, den Auszug etwas eindampft und dann mit Alkali fällt, oder mit Magnesiahydrat kocht. Der von Farbstoff auf passende Weise gereinigte Niederschlag wird dann mit kochendemm absolute Alkohol ausgezogen, welcher das Alkaloid aufnimmt. — Bereits bei der Eichengerbsäure ist erwähnt worden, dass sich auch Gerbstofflösung als allgemeines Fällungsmittel für die Alkaloide benutzen lässt, auch haben wir dort die allgemeinen Eigenschaften der auf diese Weise entstehenden Niederschläge angegeben. — Diejenigen Alkaloide, welche flüchtig sind, werden durch Destillation ihrer Salze mit Aetzkali erhalten. — Man muss solche allgemeine Methoden kennen, da es jetzt erwiesen ist, dass nicht blos gewisse Classen von Pflanzen Alkaloide enthalten. sondern dass man überall danach suchen darf und muss.

Die Wichtigkeit der Alkaloide in medicinischer Hinsicht ist aus der einzigen Bemerkung klar, dass sie in der Regel die Hauptträger der medicinischen Wirkungen der sie enthaltenden Vegetabilien sind.

Wir theilen die Alkaloide zunächst in unzweifelhafte und zweifelhafte, d. h. noch sehr unvollständig gekannte. Jene zerfallen wieder in fixe und flüchtige; unter den fixen bilden die Chinaalkaloide, Chinin, Cinchonin, und Aricin, die Opiumalkaloide Morphin, Codein, Narcotin und Thebain, die Strychnosalkaloide Strychnin und Brucin, die Niesswurzalkaloide Veratrin, Sabadillin, Jervin, zusammengehörige Gruppen.

Capitel I.

Unzweifelhafte Pflanzenalkaloide.

1) Chinin *(Chinium, Quinium, Quinine, Chinina)* Ch.

[Die officinellen ächten Chinarinden enthalten fast alle diese Pflanzenbasis, wohl stets in Begleitung der folgenden, an Chinasäure gebunden. In manchen Rinden waltet das Chinin vor, in anderen das Cinchonin — beide sind einander sehr verwandt und äusserst schwer zu trennen, daher auch die Darstellungsmethoden für beide, bis auf die letzte Trennung, dieselben sind. Im Allgemeinen kann hier nur bemerkt werden, dass die ächte Königschinarinde (*Calisaya*) die geeignetste zu Darstellung des Chinins ist (da sie gar kein Cinchonin enthalten soll), während die graue oder braune und auch die geringeren gelben Rinden mehr Cinchonin liefern. Besondere Alkaloide enthalten einige Rinden; so die *China Cusco* das Aricin oder Cusconin, die *China pitaya* das Pitayin; nach Gruner auch die *China nova* (vielleicht von keiner Cinchona), und nach Mill die Rinde von *Cinchona macrocarpa* (Blanquinin). Die falschen Chinarinden von Exostemmaarten und Portlandien, z. B. die *China de Carthagena* von *Portlandia hexandra* und die *China de Sta. Lucia* von *Exostemma floribundum* enthalten kein Chinin oder Cinchonin — obgleich Pelletier und Caventou in letzterer ein eigenthümliches Alkaloid, **Montanin**, gefunden haben wollen und Gruner in ersterer ein anderes, welches Andere für Chinin ausgeben, nur mit dem Unterschiede, dass es nicht fiebervertreibend wirke. Mehr hierüber unter den Chinarinden im letzten Abschnitte.

Der üblichen Darstellungsmethoden sind ziemlich viele. Um die Alkaloide rein darzustellen, scheidet man sie am besten aus ihren gereinigten sauren schwefels. Salzen durch ein Alkali ab; die schwefels. Salze aber erhält man durch Auflösung der nach irgend einer Methode erhaltenen unreinen Alkaloide in Schwefelsäure und Krystallisation. Das blosse Wasser vermag die Alkaloide nicht aus den Rinden auszuziehen, indem sich schwerlösliche basische und wohl auch chinagerbsaure Salze unter dem Einflusse des Wassers bilden. Besser ist schon **Alkohol** und die Methode von Pelletier und Caventou beruht darauf, ein alkoholisches Chinaextract mit sehr verdünnter warmer Salzsäure auszuziehen, den Auszug mit Magnesiaüberschuss zu kochen und aus dem abgeschiedenen Niederschlage durch kochenden Alkohol die Alkaloide aufzulösen. — Die Methoden, deren Grundtypus die Henry'sche ist, wenden zum Ausziehen der Alkaloide saures Wasser an. Henry nimmt 20fach verdünnte Schwefelsäure, behandelt mit 8 Theilen derselben 1 Theil Chinarinde 2 mal, filtrirt, presst aus, setzt zu der Flüssigkeit ½ Theil ge-

löschten Kalk, filtrirt und kocht die abgewaschene und getrocknete Kalkmasse 3 mal mit Alkohol von 0,836 auf, welcher die Basen aufnimmt. Die von der *Ph. Bor.* (und nach ihr auch der *Saxon.*) adoptirte Methode zieht einen Theil der Rinde 2—3 mal mit 6 Theilen Wasser aus, welches 1 p. C. Salzsäure enthält, sättigt die erhaltenen Flüssigkeiten nicht ganz mit Aetzkali, dampft ein, lässt erkalten, filtrirt, rührt Kalkmilch hinzu, lässt unter Umrühren 24 Stunden stehen, filtrirt ab und behandelt die Kalkmasse wie vorher durch Auskochen mit Alkohol. — Die Methoden von Cassola, Badollier und Stoltze, nach welchen man die Chinarinde erst mit kalihaltigem (Cassola und Badollier) oder kalkhaltigem (Stoltze) Wasser kocht, um Säuren, Farbstoff u. s. w. zu entfernen, und den ausgewaschenen Rindenrückstand dann mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure auszieht — worauf der saure Auszug entweder wie vorhin behandelt, oder geradezu durch Kali gefällt wird — sind wenig gebräuchlich. — Noch weniger die von Pelletier vorgeschlagene Anwendung des Terpentinöls als Extractionsmittel der nach Henry's Methode erhaltenen Kalkmasse, wodurch der Alkohol zwar erspart, aber die Ausbeute beträchtlich verringert wird. — Nach O. Henry würde man etwa wie nach der *Pharm. Bor.* verfahren, aber die mit Alkali fast gesättigte Flüssigkeit dann durch reine Gerbstofflösung oder Galläpfelaufguss fällen, den ausgewaschenen Niederschlag mit Kalihydrat mengen und nach einiger Zeit die getrocknete Masse mit Alkohol auskochen. Alle diese Methoden sind darauf gerichtet, die Alkaloide nicht allein von der mit ihnen verbundenen Säure zu trennen, sondern sie auch von den ihnen oft sehr hartnäckig anhängenden, färbenden und extractiven Stoffen zu trennen. Sie thun diess aber in der Regel nicht vollständig, was den Farbstoff betrifft. — Zweckmässig ist es daher, aus den nach einer dieser Methoden erhaltenen sauren wässerigen Flüssigkeiten — in denen das Alkaloid noch sehr mit Farbstoff verunreinigt ist, den Farbstoff, nach gehöriger Concentration der Flüssigkeit durch Bleizucker (Geiger) oder Zinnchlorür (Herrmann, Wittstock) auszufällen, das Metall durch Schwefelwassertoff zu entfernen und die Basen durch Aetzkali aus der Flüssigkeit zu fällen. — Das Endresultat aller dieser Methoden ist, wie man sieht, entweder ein hydratischer Niederschlag, oder eine alkoholische Lösung. Bei Anwendung ächter *China Calisaya* enthalten beide nur Chinin; man würde daher ersteren nur in Schwefelsäure aufzulösen und das schwefelsaure Salz mehrmals umzukrystallisiren — die letztere mit Schwefelsäure zu versetzen, abzudestilliren und das erhaltene Salz ebenfalls durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser zu reinigen haben. — Bei Anwendung einer anderen Rinde hat man aber ein Gemenge von Chinin und Cinchonin vor sich. In diesem Falle würde man aus dem hydratischen Niederschlage ersteres durch Aether ausziehen, oder auch beide durch öftere Auflösung in heissem Alkohol und Erkaltenlassen (wobei das Cinchonin anschiesst) scheiden können; es ist

aber besser, Alles mit Schwefelsäure in Ueberschuss zu versetzen, aufzulösen und die etwas abgedampfte Auflösung erkalten zu lassen, wobei das schwerlösliche saure schwefelsaure Chinin rein anschiesst, während das Cinchoninsalz in der Auflösung etwas Chinin zurückhält. Hat man, wie nach der *Ph. Ber.*, eine alkoholische Lösung beider Alkaloide, so destillirt man, bis das Cinchonin in Krystallen anschiesst, welche man dann von der Flüssigkeit trennt, mit Schwefelsäure neutralisirt und das durch Abdampfung pulverförmig erhaltene Salz durch nochmaliges Umkrystallisiren reinigt. In der Flüssigkeit bleibt das Chinin, mit etwas Cinchonin verunreinigt zurück und kann so schwer ganz rein dargestellt werden. Aus dem auf irgend eine dieser Weisen erhaltenen reinen krystallisirten sauren schwefelsauren Salze scheidet man durch Auflösung in Wasser und Zusatz von Aetzkali das reine Chinin aus.]

Das Chinin bildet so einen weisslichen, flockigen, hydratischen Niederschlag. Es krystallisirt nur äusserst schwierig, nämlich nach Pelletier nur dann, wenn man Alkohol von 0,815 damit sättigt und die Lösung bei niederer Temperatur der freiwilligen Verdunstung überlässt. Die Krystallform weicht von der des Cinchonins ab.

Sowohl das nadelförmig krystallisirte, als das amorphe Chinin ist hydratisch. In der Wärme giebt es $4\frac{1}{2}$ p. C. Wasser ab, schmilzt und erstarrt beim Erkalten harzähnlich (im *Vacuo* krystallinisch). Das geschmolzene Chinin, welches durch Reiben elektrisch wird, quillt in Wasser auf und wird wieder zu Hydrat. Das Chinin schmeckt intensiv bitter, bitterer als Cinchonin. Es reagirt alkalisch. In Wasser ist es verhältnissmässig gut auflöslich (in 200 Theilen kochendem Wasser). In kochendem Alkohol ist es sehr leicht löslich und scheidet sich beim Abdampfen als klebrige, beim Erkalten an der Luft harzartig werdende Masse aus. In Aether löst es sich leichter, als Cinchonin. Durch trockene Destillation giebt Chinin, wie alle Alkaloide, neben den gewöhnlichen Produkten auch etwas kohlensaures Ammoniak. Von verdünnten Säuren wird es aufgelöst und giebt damit krystallisirbare Verbindungen. Reibt man es mit Jod zusammen, löst das Gemenge in Alkohol auf und lässt verdunsten, so erhält man theils eine safrangelbe, leicht bittere, schmelzbare, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether gut lösliche, durch Alkalien und Säuren zersetzbare Verbindung von Jod und Chinin (gleiche Atome) theils zu Ende warzenförmig gruppirte Krystalle von jodwasserstoffsaurem Chinin, welche sich in Wasser etwas auflösen. [Mit Chlor verbindet es sich nicht so, sondern erleidet eigenthümliche Zersetzungen. Leitet man nach Pelletier Chlorgas durch Wasser, in welchem Chinin suspendirt ist, so wird letzteres aufgelöst und die Flüssigkeit färbt sich roth. Bei Fortsetzung des Processes scheidet sich eine röthliche, zähe Masse aus; dabei ist die Flüssigkeit sauer und lässt durch Ammoniakzusatz gelbe Flocken fallen —

die Flüssigkeit giebt dann beim Abdampfen ein Gemenge von Salmiak und der rothen Substanz. Diese letztere erscheint nach dem Kochen mit Wasser braun, weniger bitter als Chinin, in Wasser kaum, gut in Alkohol, auch in heissen Säuren löslich — aus Alkohol in Körnern krystallisirbar. — Trockenes Chinin absorbirt Chlorgas und wird grünlich; heisses Wasser zieht dann Salzsäure aus und lässt ein braunes Harz zurück. — Leitet man Chlorgas durch schwefelsaures Chinin in Wasser suspendirt, so entsteht eine durch Gelb und Roth in Grün übergehende Lösung, welche endlich Flocken abscheidet — bricht man aber den Process durch Ammoniakzusatz ab, wenn die Flüssigkeit roth ist, so fällt jener rothe harzige Körper nieder. Letztere Reaction ist neuerdings genauer studirt worden. Roper, Andre, Soubeiran und Henry, Manson und Schweitzer hatten als characteristische Reaction des Chinins angegeben, dass eine saure Lösung desselben, mit Chlorgas behandelt oder mit Chlorwasser vermischt und dann mit Ammoniak versetzt, eine smaragdgrüne Färbung annehme Schon Andre und Schweitzer bemerkten, dass das Auftreten dieser Reaction von gewissen Bedingungen abhänge. Brandes fand später, dass die Einwirkung des Chlors auf Chinin verschiedene Grade durchlaufe, welchen verschiedene Färbungen und Produkte entsprechen. Je nach der Menge des einwirkenden Chlorwassers und der Dauer der Einwirkung erhält man einen grünlichen Niederschlag, eine grüne Färbung oder eine gelbliche Färbung — ist der gehörige Punkt überschritten, so bewirkt Ammoniak die smaragdgrüne Färbung nicht mehr. Am besten ist es, eine Auflösung von 1 Gr. schwefelsaurem Chinin in 1000 Gr. Wasser mit 200 Tropfen frisch bereitetem Chlorwasser und gleich darauf mit 10—20 Tropfen Ammoniak zu versetzen. Ein anderes Alkali ruft die Färbung nicht hervor, sondern fällt unverändertes Chinin. Durch Schwefelsäure verschwindet sie (wird nach Andre, Soubeiran und Henry je nach der Menge der Säure blau, violett oder roth), kommt aber bei Ammoniakzusatz wieder. Das Ammoniak spielt also hierbei eine Hauptrolle. Die Produkte dieser Einwirkung anlangend, so hat Brandes zuerst den durch einen gewissen Grad der Einwirkung entstehenden grünen Niederschlag untersucht; er nennt ihn Dalleiochin. Dieser Körper bildet ein grünes, körniges, in Wasser wenig, in Aether gar nicht, in Alkohol und in verdünnten Säuren lösliches Pulver. Die Lösung in Säuren ist nicht grün, sondern intensiv rothbraun; lässt aber durch Zusatz irgend eines Alkali die Substanz unverändert fallen. Der geruchlose, bitter schmeckende Körper enthält kein Chlor, sondern besteht aus 59,6 C, 6,7 H, 9,2 N, 24,5 O. — Der Farbstoff der smaragdgrünen Lösung wird an Aether nicht abgegeben, lässt sich auch nicht abscheiden, denn die Lösung giebt beim Abdampfen einen braunen, mit viel Salmiak gemengten Rückstand. Aus diesem zieht Wasser Salmiak und eine dunkelrothe, bittere, auch in Weingeist lösliche Substanz aus, welche Brandes Rusiochin

nennt. Ihre Lösung wird von Bleiessig und Zinnchlorür, nach Vermischung mit Ammoniak auch von Baryt- und Kalksalzen gefällt. Sie besteht aus 44,1 C, 9,5 H, 6,4 N, 40,0 O. Der von Wasser ungelöste dunkelbraune, geruch- und geschmacklose, auch in Alkohol und Aether unlösliche, aber in Alkalien mit brauner Farbe lösliche Rückstand wird von Br. Melanochin genannt und besteht aus 54,5 C, 5,9 H, 7,4 N, 32,2 O. — Mit Schwefelcyankalium giebt eine concentrirte alkalische Chininlösung nach Antus nur einen unbedeutenden pulvrigen, in der Wärme nicht verschwindenden Niederschlag.

Die Zusammensetzung des Chinins ist schon vielfach untersucht worden. Nach übereinstimmenden neueren Untersuchungen von Liebig und Regnault (da letzterer seine geringen Abweichungen selbst in einem Cinchoningehalte seines Chinins begründet gefunden hat) besteht es aus 74,39 C, 7,25 H, 9,74 O, 8,62 N. Ob es nun aber = $C_{20}H_{24}O_2N_2$ (nach Berzelius $C_{20}H_{18}O_2 + N_2H_6$) oder = $C_{40}H_{48}O_4N_4$ d. h. Ob sein Atomgew. = 2150 oder = 4300 sei, hängt davon ab, welche Ansicht man über die Salze hat. Nach der Verbindung, welche man erhält, wenn man salzsaures Gas von Chinin absorbiren lässt*), so wie nach der Verbindung des Platinchlorids mit salzsaurem Chinin **) (in welcher offenbar 1 Atom Platinchlorid und 1 Atom neutrales salzsaures Chinin angenommen werden muss) ist ersteres Atomgewicht das richtigere, daher das gewöhnlich sauer genannte schwefelsaure Salz das neutrale und das bisherige neutrale basisch. Regnault hält das aus einer Auflösung von Chinin in verdünnter Salzsäure krystallisirte Salz für das neutrale und erklärt sich daher für die entgegengesetzte Ansicht. Diese glaubt er auch dadurch gestützt, dass der Niederschlag, welcher bei Vermischung alkalischer Lösungen von Chinin und salpetersaurem Silber entsteht, dieselbe Zusammensetzung habe, wie die analoge Strychninverbindung, welche aus gleichen Atomen Salpetersäure, Silberoxyd und Strychnin bestehe.]

---

*) Diese sehr häufig zu Bestimmung des Atomgewichts organischer Stoffe befolgte Methode hält Regnault für ungenau, da dabei viel salzsaures Gas aufgenommen, aber nachher in einem trockenen Luftstrome nicht blos der Ueberschuss, sondern fortwährend Salzsäure wieder abgegeben werde, so dass die Gränze der bestimmten Verbindung nicht ermittelt werden könne, man auch bei Auflösung in Wasser stets eine saure Flüssigkeit erhalte. Anm. d. Uebers.

**) Diese Verbindungen, welche viel Alkaloide geben, wenn man die mit Salzsäureüberschuss versetzte Lösung des schwefelsauren oder salzsauren Salzes durch Platinchlorid fällt, hält Liebig für vorzüglich geeignet zu Entscheidung der Atomgewichtsfrage. Sie sind meist gelb, krystallinisch, neutral. Anm. des Uebers.

Das Chinin verbindet sich nicht blos mit den Sauerstoffsäuren, sondern auch ohne Wasserabscheidung mit den Wasserstoffsäuren, selbst mit Jod — daher man merkwürdig genug, sowohl ein Jodchinin, als ein jodwasserstoffsaures und jodsaures Chinin kennt. Sie sind sämmtlich bitter, meist krystallisirbar in perlmutterglänzenden Nadeln, meist in Wasser, zuweilen auch in Alkohol und Aether löslich, durch Oxalsäure, Weinsäure, Gerbsäure und Gallussäure fällbar. Die merkwürdigsten dieser Salze sind folgende: das krystallisirbare salzsaure Chinin, in Wasser etwas löslich, [dessen Lösung mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid Niederschläge giebt, welche aus Doppelsalzen bestehen. Das Platindoppelsalz (s. oben), ist pomeranzengelb, krystallinisch und besteht aus 44,6 Chinin, 25,8 Platin, 28,4 Chlor. Es ist in Wasser äussert wenig (in 1500 Theilen kaltem, 120 kochendem), in Alkohol fast gar nicht löslich: bei der Einäscherung giebt es wie der Platinsalmiak — dem es überhaupt correspondirt — Platinschwamm.] Mit der Schwefelsäure verbindet sich das Chinin in 2 Verhältnissen: das basische (neutrale) schwefelsaure Chinin ist in perlemutterglänzenden Nadeln krystallisirbar, in kaltem Wasser (740 Theilen) wenig, in kochendem Wasser und (30 Th.) Alkohol leicht löslich. Schmilzt in der Wärme, wird in grösserer Hitze roth und verbrennt unter widerlichem Geruche. Durch Trocknen bei 120° verliert es nach Bauff 15,25 p. C. oder 8 Atome, nach Regnaut 13,99 p. C. oder 7 Atome Wasser. Liebig fand dann noch 2 At. Wasser darin, Regnault nur eines. Das trockene Salz ist also nach Liebig $= \dot{Ch}_2 SO_3 + 2Aq$, nach Regnault $\dot{Ch} SO_3 + Aq$. Das neutrale (saure) schwefelsaure Chinin krystallisirt in durchsichtigen, rechtwinkligen Prismen von zweiflächiger Zuspitzung, röthet Lakmus, löst sich in 11 Th. kaltem, viel weniger heissem Wasser, schwer in absolutem Alkohol. Aus Alkohol krystallisirt zerfällt es an der Luft und verliert 24,6 p. C. Wasser. Bei 100° schmilzt es im Krystallwasser. Es wird durch Erwärmung phosphorescirend. Versetzt man die Auflösung des Salzes mit etwas Schwefelsäure, so wird sie bläulich opalescirend (was von Schweitzer für eine ziemlich empfindliche Reaction ausgegeben wird). Salpetersaures Chinin hat die Eigenheit, beim Abdampfen seiner Lösung ölige Tropfen abzusetzen, welche bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit allmählig krystallisiren. Oxalsaures Chinin ist ein in kaltem Wasser schwer löslicher, weisser Niederschlag, kann aber aus heissem Wasser und aus Alkohol krystallisiren. Es enthält nach Regnault 1 Atom wesentliches Wasser. Auch weinsaures und essigsaures Chinin sind krystallisirbar. Das chinasaure Chinin ist in Wasser sehr leicht auflöslich, reagirt alkalisch und krystallisirt, namentlich bei Säure überschuss, inkleinen, warzenförmig angehäuften Nadeln. [Das gerbsaure Chinin hat die allgemeinen Eigenschaften der gerbsauren

Alkaloide (s. Gerbsäure); das chinagerbsaure Salz ist in Wasser löslicher, als das eichengerbsaure; verändert sich die Chinagerbsäure an der Luft in Chinaroth, so bleibt das Chinin zum Theil damit zu einem braunen unlöslichen Pulver verbunden. Dieses Pulver löst sich in Alkohol und durch Digestion mit Magnesiahydrat kann man dann das Chinaroth entfernen. Auch in Säuren löst es sich und aus diesen Lösungen fällen Alkalien erst Chinin und Chinaroth, dann reines Chinin. Diese Thatsachen sind für die Darstellung des Chinins interessant.] Neuerdings ist auch durch Bertazzi das Cyaneisenchinin (eisenblausaure Chinin) bekannt geworden, als ein grünlichgelbes, bitterschmeckendes, in Wasser nicht, aber in Alkohol lösliches Pulver*).

*) Das Chinin wird bekanntlich als der Hauptträger der fiebervertreibenden Wirksamkeit der Chinarinden angesehen und ist daher seit seinem Bekanntwerden, aus hier nicht zu erörternden praktischen Gründen, in grosse Anwendung gekommen, besonders in der Form seines schwefelsauren Salzes Die wässerigen Extracte der Chinarinde enthalten, da die zwar an sich löslichen Chinasalze durch Harz und Farbstoff sehr fest gehalten werden, nur wenig Chinin, namentlich des *Extr. Chin. frigide paratum* nur Spuren. Mehr schon die Tinctur und der Wein. Ueber diese Präparate sehe man den letzten Abschnitt. Zu Darstellung des schwefelsauren Chinins schreiben die Pharmakopöen die Königschinarinde, *yellow bark* der Engländer, oder ächte *Calisaya* vor, welche nur Chinin enthalten soll. Die Darstellungsmethode ist oben angegeben worden. Die mannichfachen Verbesserungsvorschläge zu derselben können wir hier nicht alle erwähnen. Beachtenswerth erscheint der zu vollständiger Entfernung des Farbstoffs gemachte Vorschlag von Duflos, die vereinigten salzsauren Auszüge auf $\frac{1}{3}$ einzukochen, erkalten zu lassen, den gebildeten rothen harzigen Absatz abzufiltriren, hierauf die Behandlung mit Kalkmilch und Ausziehung der Kalkmasse mit kochendem Alkohol folgen zu lassen. Die alkalischen Tincturen werden mit Schwefelsäure neutralisirt, wobei sie oft schon krystallinisch erstarren. Die Salzwasse wird durch Ausdrücken und mehrmalige Behandlung mit kaltem Wasser von der gefärbten Mutterlauge befreit — oder auch nach Duflos schon vorher die alkoholische Lösung mit Thierkohle behandelt. Man lässt dann noch einmal aus heissem, allenfalls durch ein paar Tropfen Schwefelsäure angesäuertem Wasser krystallisiren. Die Ausbeute ist sehr verschieden; im günstigen Falle 3—4 Drachmen reines schwefelsaures Chinin aus einem Pf. Chinarinde. Oft ist es fast unmöglich, das Salz aus der stark gefärbten Lauge krystallisirt zu erhalten; überhaupt ist in den Mutterlaugen das Chinin mit Chinaroth verbunden, von dem es nur durch Fällung mit Zinnchlorür oder Bleizucker oder nochmalige Behandlung mit Kalkmilch getrennt werden kann. Die Hartnäckigkeit, mit welcher die Chinaalkaloide das Chinaroth und vielleicht noch andere Substanzen zurückhalten, hat auch Veranlassung zu einer Täu-

2) Cinchonin *(Cinchonium, Cinchonine, Cinchonina)* Ci.

Ueber die Darstellung des Cinchonins und seine Scheidung vom Chinin ist bereits oben die Rede gewesen. *Pelletier* und *Caventou* stellten es ursprünglich aus der grauen Chinarinde (*grey bark*) so dar, dass sie die

---

schung Sertürner's gegeben, welcher aus Chinarinden einen mit Harz verunreinigten Niederschlag von Chinin und Cinchonin erhielt und weil er selbst harzig war und mit Basen klebrige schmelzbare Salze gab, für ein besonderes Alkaloid nahm, das er *Chinoidin* nannte. Dieses Gemenge kommt hier und da noch als eine schwarzbraune, glänzende, harzartige, bitter schmeckende, in der Regel nicht riechende, in Alkohol lösliche Masse vor. Eine Verfälschung derselben mit Pech oder Colophonium lässt sich leicht dadurch erkennen, dass man das Pulver des Präparats in Wasser suspendirt und mit Essigsäure versetzt; reines Chinoidin löst sich klar auf. Eine von Jonas bemerkte Verunreinigung mit Bleiglätte oder schwefelsaurem Blei wird sich durch unvollständige Löslichkeit in Schwefels zu erkennen geben. — Da das schwefelsaure Chinin (*Chinium sulphuricum*) fabrikmässig dargestellt wird, kommt es auch oft verfälscht und verunreinigt vor. Zucker und ähnliche Stoffe lassen sich durch Behandlung mit kaltem Wasser leicht erkennen; Gyps und Aehnliches durch unvollständige Löslichkeit in Alkohol; Borsäure (von Stromeyer beobachtet) durch die grüne Flamme beim Anzünden der alkoholischen Lösung; Stearin (von Chevreul beobachtet) durch ranzigen Geruch und Geschmack und Unlöslichkeit in sehr verdünnter Schwefelsäure. Salicin giebt sich leicht durch die rothe Färbung beim Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure zu erkennen. Die Anwesenheit von schwefelsaurem Cinchonin erkennt man selbst bei geringen Mengen noch daran, dass man 1—2 Gran des Salzes mit 1 Drachme Aether und 1 Drachme Aetzammoniak schüttelt und dann ruhig hinstellt. Anwesendes Cinchonin wird sich an der Scheidegrenze des Aethers und Ammoniaks ausscheiden. — Das reine Chinin (*Chinium purum*) wird wenig angewendet; über seine Verfälschungen gilt das oben erwähnte. Von anderen Chininsalzen, welche man am Besten durch Auflösung reinen Chinins in den entsprechenden Säuren darstellt, sind noch angewendet worden: dass schon oben beschriebene salzsaure Chinin, (*Chinium muriaticum*); ferner in Italien das citronensaure Chinin, welches nach Galvani durch Versetzung einer Lösung von schwefelsaurem Chinin mit saurem citronensaurem Natron, heiss Filtriren, Krystallisirenlassen, Auswaschen, Auspressen der Krystalle dargestellt wird. Eine Verunreinigung oder Verfälschung dieses Salzes mit schwefelsaurem Chinin erkennt man nach Borsarelli leicht durch die rothe Färbung beim Erhitzen, welche reines citronensaures Chinin nicht zeigt. Landerer hat in Griechenland das gerbsaure Chinin, durch Fällung

Rinde mehrmals mit Alkohol auszogen, von den vereinigten Flüssigkeiten den Alkohol abdestillirten, den ausgeschiedenen röthlichen, harzigen Körper abfiltrirten und mit verdünnter Kalilauge bis zum Farbloswerden auswuschen, das so erhaltene unreine Cinchonin in verdünnter Salzsäure lösten, die filtrirte Lösung mit Magnesiahydrat digerirten und aus dem mit kaltem Wasser ausgewaschenen und getrockneten Niederschlage das Cinchonin durch Alko-

---

schwefelsauren Chinins mit Galläpfelinfusion, Auflösen des Niederschlages in kochendem Alkohol und Erkaltenlassen krystallinisch dargestellt, besonders wirksam gefunden. Endlich ist noch das eisenblausaure Chinin angewendet worden und es haben Bertazzi, Duclou, del Bue, Pessina, Ferrari und Geiseler Methoden zur Darstellung angegeben. Bertazzi mischte 1 Theil pulverisirtes schwefelsaures Chinin mit einer Auflösung von 1½ Theil Blutlaugensalz in 6—7 Theilen Wasser, schüttelte um und erwärmte unter Umrühren bis zum Sieden; das harzartig ausgeschiedene Salz wurde in Alkohol gelöst und durch Abdampfen krystallinisch erhalten. Del Bue, welcher 10 Chininsalz, 3 Blutlaugensalz und 80 Wasser nahm und nur auf 60—70° erwärmte, hat sich bemüht, zu zeigen, dass die so erhaltene Verbindung ein Gemenge mehrerer sei. Duclou reibt 2 Theile Berlinerblau und ein Theil reines Chinin innig zusammen, rührt es in 100 Theilen Wasser, lässt 15—20 Minuten kochen, decantirt, filtrirt, kocht den Rückstand wieder mit 50 Theilen Wasser und dampft die vereinigten Filtrate zur Krystallisation ab. Das Salz wird so in glänzenden grünlichgelben Nadeln erhalten, welche sich wenig in Wasser, aber gut in Alkohol lösen, durch Säuren blau gefällt werden. Ferrari verfährt ähnlich, nimmt aber nur 1 Theil Berlinerblau und heissen Alkohol statt Wasser. Pessina vermischt eine Auflösung von 1 Theile schwefelsauren Chinin in 12 Theilen kochendem Alkohol mit ½ Theilen pulv. Blutlaugensalz, digerirt einige Stunden unter Umrühren bei 30—40° Reaum., lässt erkalten, filtrirt und dampft ab. Geiseler endlich löst 1 Theil schwefelsaures Chinin in 24 Theilen angesäuertem Wasser, fällt durch Blutlaugensalzlösung, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit Wassser, löst ihn in Alkohol, wobei ein grünlicher, später blauwerdender Rückstand bleibt, und lässt durch langsames Verdunsten krystallisiren. Die Ausbeute beträgt so 85—90, nach Duclou 100, nach Bertazzi 75—80 p. C. des angewendeten schwefelsauren Chinins. — Das Chinin und seine Salze dürfen nicht mit Metallsalzen, Alkalien, gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten verbunden werden. Eine hier und da vorkommende Verbindung von schwefelsauren Chinin mit dem Decocte der *Alkornoko*-Rinde schmeckt kaum bitter, weil sich gerbsaures Chinin niederschlägt — dennoch rühmt man sie. Am besten giebt man sie für sich oder in Verbindung mit indifferenten Stoffen in Pulverform. Diess gilt namentlich auch von dem eisenblausauren Salze, welches auch den Zersetzungen der eisenblausauren Salze unterworfen ist.

Anm. des Uebers.

kol auszogen. Das Cinchonin unterscheidet sich vom Chinin schon durch seine leichte Krystallisirbarkeit aus der alkoholischen Lösung — worauf namentlich seine Darstellung nach der Pharm. Bor. gegründet ist. Es bildet farblose, zarte, geschobene vierseitige Prismen, welche meist nadel-, selbst haarförmig verlängert sind. Sein bitterer Geschmack entwickelt sich erst allmählig; in den Salzen tritt er deutlicher hervor. An der Luft verändert es sich nicht; bei 165° schmilzt es und bei stärkerer Hitze scheint es sich zum Theil in Nadeln unverändert zu sublimiren. Es reagirt alkalisch. Es löst sich in 2500 Theilen kochenden Wassers und die Lösung wird beim Erkalten opalisirend. In Alkohol, namentlich heissem, löst es sich sehr gut auf — weniger in Aether, fetten und ätherischen Oelen; in letzteren, wenigstens in Terpentinöl, etwas besser, als in den fetten Oelen. [Von verdünnten Säuren und nach Duflos auch von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es aufgelöst. Daraus, dass sich Kalium in einer Auflösung von Cinchonin in Steinöl nicht oxydirt, wollte Brandes schliessen, dass es keinen Sauerstoff enthalte. Chlor wirkt nach Pelletier auf Cinchonin weniger energisch, als auf Chinin; die erzeugte rothe Farbennüance ist dunkler. Nach Soubeiran und Henry wird die mit Chlorwasser versetzte Cinchoninlösung durch Ammoniakzusatz gelblichroth gefärbt und nach 12 Stunden bräunlich gefällt. Wahrscheinlich findet hier Aehnliches Statt, wie beim Chinin. Jod verhält sich nach Pelletier ganz gleich zum Cinchonin, wie zum Chinin. Das Jodcinchonin besteht ebenfalls aus gleichen Atomen (bei Annahme des Liebig'schen Atomgewichts) und ist äusserlich nicht vom Jodchinin zu unterscheiden. Ueber die Zusammensetzung des Cinchonins, welche ebenfalls durch die neueren Untersuchungen von Liebig und Regnault festgestellt zu sein scheint; nämlich = 78,2 C, 7,6 H, 9,1 N, 5,1 O, gilt Aehnliches, wie beim Chinin; Liebig hält es für $C_{20}H_{24}N_2O$ (früher für $C_{20}H_{22}N_2O$, welche Formel er jedoch, in Folge der neueren Wasserstoffbestimmungen von ihm selbst und Regnault und weil dann Chinin und Cinchonin beide Oxyde desselben Radikals und nur um ein Sauerstoffatom verschieden sind, mit der angegebenen vertauscht) und das Atomgewicht = 1943,1. Regnault verdoppelt die Formel und das Atomgewicht. Die beiderseitigen Gründe sind ziemlich dieselben. Namentlich spricht hier wieder das Platinsalz, welches nach Duflos 29,3 p. C. Chlor enthält, für Liebig's Ansicht. Berzelius schreibt das Cinchonin $C_{20}H_{12}O + N_2H_6$.]

Die ebenfalls bitter schmeckenden Cinchoninsalze kommen in ihren allgemeinen Charakteren mit den Chininsalzen überein. Auch hier hat man mit Salzsäure und Schwefelsäure zwei Salze, welche nach Liebig basisch und neutral, nach Regnault neutral und sauer heissen müssen. — Das salzsaure Cinchonin ist in dendritisch verzweigten Nadeln krystallisirbar, leicht schmelzbar, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Es giebt mit

Quecksilberchlorid und Platinchlorid ebenfalls Doppelsalze. Das letztere ist etwas heller, als das correspondirende Chininsalz. Von den schwefelsauren Salzen ist das basische (neutrale) in rhombischen Prismen krystallisirbar, in 54 Theilen kaltem Wasser, besser in Alkohol, gar nicht in Aether löslich, über 100° schmelzbar, wobei 4,86 p. C. Krystallwasser (nach Regnault 2 Atome) abgegeben werden — weiterhin ebenfalls unter rother Färbung zersetzbar. Das neutrale (saure) Salz ist in octaëdrischen Krystallen darstellbar und äusserst leicht in Wasser und Alkohol auflöslich. An der Luft verwittert es und verliert 15,5 p. C. Wasser. In der Hitze wird es phosphorescirend. Das basische schwefelsaure Salz hält nach Regnault 1 At. Wasser zurück; ein gleiches soll bei den meisten Salzen Statt finden. Das chinasaure Cinchonin bildet leichtlösliche seidenglänzende Prismen; aus der gesättigten alkoholischen Lösung desselben schiesst ein basisches Salz an. Die übrigen Cinchoninsalze sind von keiner Wichtigkeit*).

3) Aricin (Cusconin; *Aricium*, *Aricine*, *Aricina*) Ar.

Pelletier und Corriol fanden diese, von ihnen zuerst *Cusconin* genannte Base in einer statt der ächten Königsrinde in den Handel gebrachten Rinde (*China de Cusco*, Aricarinde), welche auch von einer Cinchona herzurühren scheint. Man erhält sie ganz auf dieselbe Weise aus dieser Rinde, wie das Chinin und Cinchonin aus den anderen. Reines Aricin krystallisirt in weisen, glänzenden, dem Cinchonin sehr ähnlichen Nadeln; entwickelt seinen bitteren Geschmack auch nur allmählig; schmilzt in der Wärme, aber ist durchaus nicht sublimirbar. In Wasser ist es ganz unlöslich, in Alkohol und Aether besser löslich, als Cinchonin. Von verdünnten Säuren wird es aufgelöst und bildet Salze. Etwas concentrirte Salpetersäure färbt jedoch das Aricin grün.

Nach Pelletier besteht das Aricin aus 71 C, 7 H, 8 N, 14 O; was der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_3$ entspricht und das Aricin zum dritten Oxyde

---

*) In der Medicin ist nur das basische (neutrale) schwefelsaure Cinchonin, auf die beim Chinin erwähnte Weise dargestellt, in Anwendung gekommen. Es soll dem Chininsalze an Wirksamkeit sehr nachstehen. Bei dem viel häufigeren Vorkommen des Cinchonins steht das schwefelsaure Cinchonin nicht so hoch im Preise, als das schwefelsaure Chinin, wird daher auch selten verfälscht — dagegen selbst zur Verfälschung des letzteren gebraucht, wie schon erwähnt wurde.

Anm. des Uebers.

desselben Radikals macht, welches auch in den anderen Chinabasen enthalten ist*). Atomgewicht 2155,5.

Die bitter schmeckenden Aricinsalze sind in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Die Schwefelsäure giebt ebenfalls 2 Salze. Das basische krystallisirt aus der wässerigen Lösung nicht, sondern wird nur als gallertartige, beim Trocknen hornartig werdende Masse erhalten. Aus Alkohol krystallisirt es aber. Das neutrale (saure) Salz krystallisirt leicht in Nadeln.

4) Morphin (*Morphium, Morphine, Morphina*) $\overline{Mo}$.

[Das Opium enthält ausser der Mekonsäure noch 6—8 krystallisirbare Stoffe, von denen 4 basisch sind, nämlich Morphin, Codein, Narkotin und Thebain, die anderen dagegen (Narcein, Mekonin, Pseudomorphin, Prophyroxin) nicht basisch. Die meisten dieser Stoffe sind jedoch viel später bekannt geworden, als das zuerst 1804 von Sertürner entdeckte Morphin; wenigstens wurde das schon ein Jahr früher von Derosne entdeckte Narkotin erst später wieder genau beschrieben. Daher kommt es denn auch, dass die meisten von den zahlreichen älteren Methoden zu Darstellung des Morphins dasselbe nicht gehörig frei von den anderen Stoffen liefern. Im letzten Abschnitte, unter Opium, sollen zwei Methoden angegeben werden, nach welchen man in gehöriger Reihenfolge alle Substanzen des Opiums ausziehen kann. Hier nur eine kurze Uebersicht der besonders für Morphin angegebenen Methoden. Sertürner fällte den mit verdünnter Essigsäure bereiteten Opiumauszug durch Ammoniak, wodurch man ein mit Narkotin und Farbstoff verunreinigtes graues Morphin erhält. Concentrirte oder verdünnte Essigsäure zum Ausziehen des Opiums wendeten Winkler, Lange, Choulant, Pettenkofer, Buchholz, Brandes und Pfendler an und fällten die Auszüge ebenfalls durch Ammoniak. Staples arbeitete ebenfalls mit einer ziemlich concentrirten Essigsäure, fällte aber durch eine alkoholische Ammoniaklösung. Verdünnte Essigsäure wendete später wieder Duflos an, filtrirte den zur Hälfte eingekochten Auszug, schlug die Mekonsäure und die indifferenten Stoffe durch Bleiessig nieder und fällte dann erst das Morphin durch Ammoniak. Auch Merck behandelte das zerschnittene Opium mit verdünntem Essig, verdunstete aber die Flüssigkeit zur Trockne, löste in kaltem Wasser wieder auf, verdunstete wieder und so dreimal, bis Extractivstoff und Narkotin ausgeschieden war, worauf die letzte schwach

---

*) Nämlich: Cinchonin $C_{20}H_{24}N_2,O$ oder $C_{20}H_{18},O + N_2H_6$
Chinin $C_{20}H_{24}N_2,O_2$ - $C_{20}H_{18},O_2 + N_2H_6$
Aricin $C_{20}H_{24}N_2,O_3$ - $C_{20}H_{18},O_3 + N_2H_6$
Anm. des Uebers.

saure Lösung durch Ammoniak gefällt wurde. Del Bue macerirt das Opium erst mit Wasser und dann noch mit verdünnter Essigsäure, die vereinigten Flüssigkeiten werden zur Hälfte verdunstet, nach dem Erkalten filtrirt, durch alkoholische Ammoniakflüssigkeit gefällt; das nach 24 Stunden abgesetzte Morphin wird sehr umständlich durch Bindung an Salzsäure, Behandlung mit Thierkohle, Zersetzung durch Ammoniak, Behandlung mit Essigsäure gereinigt. Salzsäure zur Ausziehung ist von Henry und Plisson angewendet worden. Später, sehr verdünnt, auch von Wittstock; dieser fällt die durch wiederholte Behandlung des Opiums mit 32fach verdünnter Salzsäure erhaltenen Flüssigkeiten durch Kochsalz. Der Niederschlag enthält das Narkotin. Die weingelbe Flüssigkeit fällt man durch Ammoniak im Ueberschuss und zieht aus dem abgewaschenen Niederschlag das Morphin durch Alkohol aus. Eine frühere, als diese von der Ph. Bor. recipirte Methode W's fällt den salzsäuerlichen Auszug erst durch Zinnchlorür und dann durch Ammoniak das Morphin, welches auf unten anzugebende Weise durch Essigsäure gereinigt wird. — Alkohol hat nur Guillermond zur Ausziehung des Morphins angewendet. Auch er schlug es durch Ammoniak nieder. — Merck hat auf eine beim Codein näher anzugebende Weise durch mehrmalige Behandlung mit Aether und kohlensaurem Kali erst Meconin, Narkotin, Thebain und Codein entfernt und aus dem Opiumrückstande dann durch kochenden Alkohol das Morphin ausgezogen — das Extract in Essigsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt. Obgleich Berzelius behauptet, der durch Wasser erschöpfte Opiumrückstand enthalte noch Morphin und Narkotin, welche man durch Essigsäure ausziehen könne, so haben sich doch die neueren Erfahrungen übereinstimmend dahin erklärt, dass Wasser vollkommen hinreiche, das Morphin aufzulösen und dass Säurezusatz eher schädlich als nützlich sei. Alkohol nach Guillermond's Methode soll schnell ein reines Morphin liefern, aber nur $\frac{1}{3}$ des vorhandenen. Salzlösungen (z. B. schwefelsaures Natron) nach Robinet's Vorschlage, geben ungünstige Resultate, in Bezug auf die Ausbeute, wenn auch ein ziemlich reines Morphin. Alle besseren neuen Methoden wenden daher Wasser als Extractionsmittel an. Heisses Wasser hat nur Schindler vorgeschlagen; er kocht das Opium unter Kneten mit dem Pistill mit 5 Theilen Wasser, verdünnt den erhaltenen Brei, presst ab, und wüscht noch einigemal mit heissem Wasser nach. Die auf 3 Theile eingekochten Auszüge fällt er kochend mit Ammoniak in nicht ganz zureichender Menge, so dass die Flüssigkeit schwach sauer bleibt. Der Niederschlag enthält Harz, Narkotin und meconsauren Kalk oder Magnesia, aber kein Morphin. Man giesst ab und versetzt das Filtrat kochend mit Ammoniaküberschuss, wodurch das Morphin niederfällt. Man wäscht es aus bis zum farblosen Durchgehen des Waschwassers (welches viel Codein auflöst), trocknet es bei 60—80° und reinigt es weiter durch Auflösung in Salzsäure

oder Schwefelsäure und nochmalige Anwendung der eben beschriebenen doppelten Fällung durch Ammoniak in der Siedhitze. Das Morphin wird dann noch den weiterhin anzugebenden allgemeinen Reinigungsmethoden unterworfen *). — Kaltes Wasser zur Maceration des Opiums und Auflösung des Morphins wenden folgende Methoden an: Berzelius rührt 3 Theile des mit kaltem Wasser bereiteten Opiumextracts mit 1¼ Th. Wasser an, setzt 20 Theile Aether zu und destillirt 5 Theile des Aethers über. Er giesst dann den heissen Aether, welcher das Narkotin enthält, ab, verdünnt das übrige Extract mit Wasser, lässt absetzen, filtrirt, verdünnt noch mehr und fällt mit Ammoniak. Fauré sucht denselben Zweck dadurch zu erreichen, dass er das wässerige Opiumextract 4 — 5 mal in Wasser auflöst und wieder abdampft und erst dann mit Ammoniak fällt, wenn kein Rückstand mehr beim Wiederauflösen bleibt. — Eben so unpraktisch und verlassen ist das Blondeau'sche Verfahren, das Opium mit Wasser, Honig und Hefe gähren zu lassen und die so erhaltenen Flüssigkeiten durch Ammoniak zu fällen u. s. w. — Robiquet kocht den etwas concentrirten wässerigen Opiumaufguss mit Magnesia und zieht das Morphin, aber noch sehr mit Narkotin verunreinigt, durch Alkohol aus. — Pelletier löst das durch kalte Maceration bereitete Opiumextract in destillirtem Wasser auf wobei Narkotin zurückbleibt, und fällt die Lösung kochend mit Ammoniak; wobei sich leicht die Verbesserung von Hottot und Schindler anbringen lässt. Der Niederschlag muss durch wiederholte Behandlung mit Alkohol gereinigt werden. Die abfiltrirten Flüssigkeiten setzen aber beim Erkalten schon ziemlich reine Morphinkrystalle ab. Girardin fällte ebenfalls den kalten Auszug durch Ammoniak, behandelte den Niederschlag mit schwachem Alkohol und Aether, löste ihn in Schwefelsäure und fällte nochmals durch Ammoniak. — Thiboumery fällt aus dem Opiumauszuge durch Kalkhydrat die anderen Basen und fällt das Morphin aus der filtrirten Lösung durch genaue Neutralisation mit Salzsäure und Aufbewahrung an einem kühlen Orte — Duflos (dessen Verfahren in der Ph. Saxon. recipirt ist) löst in der filtrirten, durch wiederholte Maceration des Opiums mit kaltem Wasser gewonnenen Flüssigkeit ¼ vom Gewicht des Opiums doppelt kohlensaures Kali auf, filtrirt den Narkotin-Niederschlag ab, kocht die klare Flüssigkeit, bis alles Kalisalz neutral geworden ist, lässt 24 Stunden stehen wäscht das auskrystallisirte unreine Morphin mit Wasser, löst es in verdünnter Schwefelsäure, vermischt die Lösung mit Alkohol und fällt mit Ammoniak in geringem Ueberschuss. — Die neuer-

*) Diese Anwendungsart des Ammoniaks, nämlich durch genaue Neutralisation des sauren wässerigen Opiumauszuges erst Narkotin u. s. w., und dann erst durch Ueberschuss das Morphin zu fällen, ist eigentlich von Hottot vorgeschlagen. Anm. d. Uebers.

dings am meisten gerühmte — nach Schindler's Meinung jedoch nur für die Arbeit im Grossen, wobei eine Nachbehandlung der Mutterlaugen leicht sei, geeignete — Methode Robertson's, später von Grégory und Robiquet verbessert, besteht darinn, dass man den kalten, filtrirten Opiumauszug so viel als möglich concentrirt, die freie Säure durch etwas kohlensauren Kalk abstumpft, mit Chlorcalciumlösung ($\frac{1}{6}$ vom Gewichte des Opiums) versetzt, zum Kochen erhitzt, den sich bald ausscheidenden Niederschlag von Harz, mekonsaurem Kalk nnd Farbstoff abscheidet, weiter abdampft und erkalten lässt. Das Ganze erstarrt zu einer Masse. Die Krystalle werden ausgepresst; sie bestehen aus salzsaurem Morphin und salzsaurem Codein. Die Mutterlaugen sind schwarz und syrupsdick. Um die beiden Salze zu trennen, löst man in Wasser von 15° auf, filtrirt die Lösung, versetzt sie mit etwas Chlorcalcium, concentrirt sie durch Abdampfen, lässt sie wieder erstarren, presst die erstarrte Masse aus, löst sie abermals auf, versetzt mit etwas Salzsäure, concentrirt und lässt noch einmal erkalten; diessmal enthalten die abgepressten Mutterlaugen etwas Morphin. Man löst das bräunliche Salz nochmals in heissem Wasser, sättigt die freie Säure durch kohlensauren Kalk, behandelt die Lösung mit Thierkohle und verdünnt sie so, dass beim Erkalten Nichts anschiesst. Aus der entfärbten Lösung fällt man durch Ammoniak das Morphin, während das Codein in Auflösung bleibt. Früher hielten Robertson und Gregory das nach dieser Methode durch Krystallisation der letzten entfärbten Lösung erhaltene Salz für reines salzsaures Morphin, bis Robiquet nachwies, dass es etwa $\frac{1}{10}$ salzsaures Codein enthalte. — Um das nach einer der besseren Methoden erhaltene Morphin ganz zu entfärben und von den letzten Resten der öligen Opiumsäure zu befreien, löst man es entweder in Alkohol auf und behandelt die Lösung bei 40° R. mit Thierkohle, oder man löst es in Salzsäure auf, behandelt ebenfalls mit Thierkohle und fällt die Lösung mit Ammoniak. — Von Narkotin, welches dem Morphin am festesten anhängt, kann man ersteres durch Auflösung in Salzsäure, öfteres Umkrystallisiren des salzsauren Morphins und Fällung der Auflösung des gereinigten Salzes durch Ammoniak, entweder sogleich, oder nachdem man vorher durch Kochsalz das Narkotin niedergeschlagen hat, reinigen; zweitens durch Aether, welcher nur das Narkotin auflöst; drittens durch Aetzkali, welches nur Narkotin ungelöst lässt. Robiquet, Berthemot und Thibumény empfehlen Zusammenreiben mit Aetzkalilauge als das empfindlichste oder wenigstens gleichzeitig auch am Besten zu quantitativer Bestimmung geeignete Erkennungsmittel des Narkotins. Viertens, nach der früheren Wittstock'schen Methode durch Auflösung in concentrirter Essigsäure und Ausfällen des essigsauren Narkotins durch Wasser. Fünftens nach Henry und Plisson durch sehr verdünnte Salzsäure, welche nur das Morphin auflöst. Die Ph. Bor. reinigt ihr nach Wittstock erhaltenes Morphin durch

Auflösen in warmer verdünnter Salzsäure, Krystallisirenlassen, Abpressen, Auflösen in destillirtem Wasser, Fällen mit Ammoniak und Krystallisirenlassen des gefällten Morphins aus Alkohol. Sechstens nach Duflos durch Auflösung in sehr verdünnter Säure, Verdünnung mit Wasser und Behandlung mit doppelkohlensaurem Kali wie oben. Siebentens nach Pelletier durch verdünnte Essigsäure, welche nur das Morphin auflöst. Nach del Bue löst wohl die kalte Essigsäure auch das Narkotin auf, aber beim Erwärmen und Abdampfen schiesst das essigsaure Narkotin allein an; was sich gut benutzen lässt. Achtens nach Pelletier und Bischof durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure, Krystallisiren, Auflösen der schwefelsauren Morphinkrystalle und Zersetzen durch Magnesia. Die irrige, auch von der Ph. Bor. angenommene Meinung, als werde reines Morphin durch Galläpfeltinctur nicht gefällt, ist widerlegt; nur eine alte oder schon einmal abgedunstete Infusion von Galläpfeln thut diess nicht. Uebrigens wird Narkotin von Salpetersäure nicht, dagegen von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure stark geröthet, während Morphin von ersterer geröthet, von letzterer nur grün gefärbt wird.]

Das reine Morphin bildet theils, beim Krystallisiren aus seinen Lösungen, kleine, weisse, vierseitige, oft zugespitzte Prismen, theils, durch Ammoniak gefällt, käsige Flocken, welche bisweilen beim Stehen krystallinisch werden. Durch Erwärmung auf 120° werden die Krystalle unter Verlust von 6,3—6,6 p. C. Wasser undurchsichtig, weiterhin schmelzen sie zu einer gelben Flüssigkeit und entzünden sich endlich unter Harzgeruch. Es ist geruchlos, von intensiv bitterem Geschmack. Im reinen Zustande ist es äusserst wenig in Wasser löslich (nach Thomson sogar unlöslich), die warme Lösung reagirt bestimmt alkalisch. Es löst sich in 40 Theilen kaltem, 30 Th. kochendem Alkohol, kaum in Aether. In fetten und flüchtigen Oelen löst es sich ebenfalls und lässt sich mit Kampher zusammenschmelzen. Aetzkali und Natron lösen das Morphin auf; lassen es aber durch Anziehung von Kohlensäure an der Luft allmählig auskrystallisiren. Auch Aetzammoniak wirkt etwas auflösend, daher man einen zu grossen Ueberschuss davon bei Fällung des Morphins vermeiden muss. [Doppeltkohlensaures Kali, welches Morphin nicht aus dem Opiumauszuge fällt, schlägt es dennoch aus seinen reinen Salzlösungen nieder; jener Umstand hängt also wohl von der freien Säure ab. Mit Kalkhydrat giebt Morphin eine lösliche, durch Kohlensäure trennbare Verbindung. — Mit Chlorwasser und dann mit Ammoniak versetzt, wird Morphin nach Souberan und Henry orangegelb und nach dem Ammoniakzusatze dunkler — unter Bildung eines bräunlichen Niederschlags nach Manson. Behandelt man mit Wasser angerührtes Morphin mit Chlorgas, so wird es nach Pelletier orangegelb, endlich hellroth, löst sich vollkommen auf; die Lösung wird später wieder gelb und setzt Flocken ab, aus denen Alkohol eine braunrothe, bittere Masse auszieht und eine schwarze, ge-

schmacklose Substanz ungelöst läst. Gegen Jod und dessen Verbindungen verhält sich Morphin nach PELLETIER eigenthümlich. Mit Jodwasserstoff giebt es direct ein weisses Salz. Mit Jodsäure verbindet es sich nicht, sondern wird unter Bildung einer rosenrothen Substanz und Ausscheidung von Jod zersetzt — was SERULLAS schon als eine selbst bei grosser Verdünnung noch statt findende characteristische Reaction des Morphins bezeichnet. Mit Jod zusammengerieben geht Morphin keine Verbindung ein, sondern wird zersetzt unter Bildung einer rothbraunen Masse, welche viel jodwasserstoffsaures Morphin bei Uebergiessung mit Wasser giebt. Diese Masse enthält Jod, ist aber offenbar eine Verbindung desselben mit einem Zersetzungsprodukte. Dieselbe Substanz bildet sich neben jodwasserstoffsaurem Morphin, wenn man Jod und Morphin zusammen in Alkohol löst. Desgleichen bei Erwärmung einer Lösung von schwefelsaurem Morphin mit Jod. Dagegen erhält man durch Behandlung einer Auflösung des jodwasserstoffsauren Morphins mit Chlorgas einen röthlichgelben Niederschlag, welcher Jodmorphin zu sein scheint, aber sich schnell unter Abscheidung von Jod zersetzt. Joddämpfe über Morphin geleitet, sollen dasselbe nach DONNÉ bräunlichgelb färben; Bromdämpfe orangegelb. Durch reine Salpetersäure wird Morphin, sowohl frei, als in seinen Salzen intensiv geröthet, was später in Gelb übergeht; durch salpetersäurehaltige Schwefelsäure grün gefärbt. Reine concentrirte Schwefelsäure löst das Morphin, je nach der Dauer der Einwirkung mit grüner, brauner bis weinrother Farbe auf. Chlorsäure fällt nach HÜNEFELD Morphinlösung nicht; setzt man aber Schwefelwasserstoffammoniak zu, so entsteht ein dunkelrother, braun werdender Niederschlag. Gold- und Silberlösungen werden von Morphin und dessen Salzen reducirt. Mischt man Morphin oder dessen Salze mit der Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes, so entsteht nach ROBINET eine blaue, durch Säure verschwindende, durch Alkali wiederkehrende, durch Erhitzung, Alkohol und Essigäther, nicht aber durch Aether zerstörbare Färbung. Eine Fällung von Eisenoxyd findet nach PELLETIER dabei Anfangs nicht Statt, aber allmählig durch Einfluss der Luft. So lange die blaue Lösung noch salzsaures Morphin beim Abdampfen giebt, kann man aus der Mutterlauge durch Abdampfen, Ausziehen mit Alkohol, Abdampfen und Ausziehen mit Aether eine grüne krystallisirbare Substanz erhalten, welche Wasser blau färbt. PELLETIER hält diese wenig constante Verbindung für eine Verbindung von Eisenoxydul mit einem Oxydationsprodukte des Morphins (*morphite de fer.*). DUFLOS behauptet, reines Morphin zeige dieses Verhalten zu Eisenoxydsalzen nicht, sondern scheide ohne Blaufärbung Eisenoxyd aus. — Dass gute Gallustinctur das Morphin aus seinen Lösungen fällt und zwar als doppeltgerbsaures Salz wie die anderen Alkaloide, ist oben erwähnt; die Fällung tritt jedoch bei einer etwas alten Gallustinctur nicht ein, selbst wenn andere Alkaloide noch gefällt werden.

Daher die fälschliche Meinung der Nichtfällbarkeit des Morphins durch Galläpfelinfusion.]

[Ueber die Zusammensetzung des Morphins herrscht einige Ungewissheit, abhängig von der Schwierigkeit, dasselbe vollkommen rein darzustellen, und von der grossen Zahl der einfachen Atome. Liebig nahm früher an, es enthalte 72,20 C, 6,24 H, 4,92 N, 16,66 O = C_{32} H_{36} N_2 O_6; Atomgewicht 3600. Neuere Untersuchungen von Regnault, so wie die Analyse des Morphinplatinsalzes durch Liebig machen es jedoch wahrscheinlicher, dass das Morphin ein Atomgewicht = 3702 habe, also aus 72,28 C, 6,74 H, 4,80 N, 16,18 O = C_{35} H_{40} N_2 O_6 bestehe. Diess wird noch wahrscheinlicher durch die dann Statt findende Relation zum Codein.] Das krystallisirte Morphin enthält 2 At. Wasser.

Das Morphin bedarf wegen seines grossen Atomgew. nur wenig Säure zu Bildung eines neutralen Salzes. Man stellt die Salze des Morphins am Besten durch Auflösung desselben in der verdünnten Säure dar. Sie schmecken sämmtlich bitter. Ihre Lösung wird von kohlensauren Alkalien gefällt. Ammoniak in grossem Ueberschuss fällt verdünnte Lösungen der Morphinsalze nicht, oder der Niederschlag wird wieder aufgelöst. Die wichtigeren Salze sind: Salzsaures Morphin. Man kann dieses Salz nach der Robertson-Gregory'schen Methode direct aus dem Opium darstellen; auch wenn man den nach Wittstock durch Kochsalz gefällten Opiumauszug filtrirt, abdampft und die Masse mit kochendem Alkohol auszieht. Von der Reinigung ist oben die Rede gewesen. Das Salz bildet feine, prismatische, federige, in 16—20 Theilen Wasser auflösliche Krystalle, welche nach Regnault 6 Atome Wasser enthalten. Platinchlorid fällt aus der Lösung ein Doppelsalz in käsigen, gelben Flocken, welches sich in Wasser erweicht, etwas auflöst und dann krystalisirt erhalten werden kann. Auch mit Quecksilberchlorid entsteht ein käsiger Niederschlag. Neutrales schwefelsaures Morphin krystallisirt in leichtlöslichen, büschelförmig angehäuften Nadeln. Bei 120° verlieren die Krystalle nach Liebig 9,63 p. C. = 4 Atom Wasser; bei 130° nach Regnault 11 59 p. C. = 5 Atom; nach letzterem halten sie dann noch 1 Atom fest gebundenes Wasser zurück. Das Salz ist also $Mo\,SO_3 + H_2O + 5\,Aq$, und enthält 75 p. C. Morphin. Auch ein salpetersaures Morphin lässt sich in leichtlöslichen Nadeln durch Anwendung verdünnter Säure erhalten. Ob ein kohlensaures Morphin existirt, ist noch nicht ausgemacht. Essigsaures Morphin bildet in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliche, büschelförmig vereinigte Nadeln, welche beim Abdampfen leicht einen Theil ihrer Essigsäure

abgeben. Das im Opium vorkommende mekonsaure Morphin ist nicht krystallisirbar, in Wasser und Alkohol leicht löslich *)].

*) In den neueren Pharmakopöen ist meist das reine Morphin (*Morphium purum*) und das essigsaure Salz (*Morphium aceticum*) officinell. Die neue Ph. Saxon. enthält auch das *Morphium sulphuricum*. In Frankreich ist auch das *Morphium muriaticum* angewendet worden. Wirksamkeit besitzt das reine Morphin nicht wegen seiner Schwerlöslichkeit, es wird nur zu Darstellung der Salze gebraucht, unter denen man, wohl ohne besonderen Grund, das essigsaure für das wirksamste hält. Ueber die eigentliche Wirkung der Morphinsalze ist man wohl noch nicht ganz im Reinen. Hier finde nur die Bemerkung Platz, dass die grossen Widersprüche der Beobachtungen sich wohl aus der Unreinheit des angewendeten Morphins und aus der, oben erwähnten, Zersetzbarkeit des essigsauren Salzes, wodurch es zum Theil unlöslich wird, erklären lassen. Dass das Morphin anders wirkt, als das rohe Opium, ist gewiss. — Die Darstellungsweisen des Morphins sind oben angegeben; die Ph. Bor. bedient sich der späteren Wittstock'schen, die Ph. Sax. der Methode von Duflos. Die Salze bereiten beide durch Auflösung des reinen Morphins in der verdünnten Säure und Krystallisation. Die vorgeschriebene Prüfungsmethode des Morphins auf Narkotingehalt, d. h. zu sehen, ob es ordentlich krystallisire und durch Galläpfelinfusion nicht gefällt werde, ist jedenfalls unzureichend. Gerade hier dürfte es aber mehr als irgendwo auf grösste Reinheit ankommen. Beim essigsauren Salze ist darauf zu sehen, dass es keine Essigsäure verloren hat, was man daran sieht, dass es sich nur durch Zusatz von etwas Essig in Wasser vollständig auflöst. — Ueber den praktischen Werth der vielen vorgeschlagenen Methoden und die Ausbeute ist darum schwer ein allgemeines Urtheil zu fällen, weil das rohe Opium so ausserordentlich verschieden ist. Für Arbeiten in grösserem Maassstabe ist unbedingt das Verfahren von Robertson und Gregory am Besten; unter den übrigen sind wohl die Methoden von Duflos, Wittstock und Schindler die vorzüglichsten. Letztere empfiehlt sich durch Einfachheit und würde bei Opiumprüfungen (s. d.) an ihrem Platze sein. Als schärfstes Trennungsmittel vom Narkotin ist wohl das Kali anzuerkennen. — Das Morphin hat auch gerichtlich medicinische Wichtigkeit, insofern nicht nur Vergiftungen mit essigsaurem Morphin vorgefallen sind, sondern auch das Morphin und die Mekonsäure, als die am besten charakterisirten Opiumstoffe, bei Opiumvergiftungen zu Nachweisung des Opiums dienen müssen. Es ist stets sehr schwierig, diesen Nachweis zu geben. Vermuthet man essigsaures Morphin, so werden die Contenta des Darmkanals u. s. w. mit Essigsäure angesäuert, filtrirt, abgedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, das durch Verdampfung des Alkohols erhaltene Extract in Wasser aufgelöst, die Lösung durch Bleiessig gefällt, vom Bleiüberschuss befreit, filtrirt und eingedampft. Auch das

5) Codein (*Codeinum*, *Codéine*, *Codeina*) $\overset{+}{Co}$.

[Das Codein wurde von Robiquet dadurch entdeckt, dass er bei Zersetzung des nach Robertson und Grégory dargestellten salzsauren Morphins mittels Ammoniak $\frac{9}{10}$ so viel Morphin erhielt, als eigentlich erwartet werden konnte. Er fand in der Lösung das Codein. Die Darstellung dieses letzteren beruht auch darauf, dass man die nach jener Methode erhaltenen Krystalle von salzsaurem Codein und Morphin auflöst, das Morphin durch Ammoniak ausfällt, abfiltrirt, das Filtrat durch Erwärmung von Ammoniak befreit, das ausgeschiedene Morphin abermals abscheidet und das zur Krystallisation abgedampfte Filtrat mit Aetzkali vermischt, wodurch sich unter Ammoniakentwickelung des Codein als zähe, allmählig durch Wasseraufnahme krystallinisch werdende Masse absetzt. Man wäscht es mit Wasser, trocknet und pulverisirt es und behandelt es mit kochendem Aether, aus welchem sich bei Verdunstung das Codein als dickliche Masse ausscheidet. Setzt man Wasser zur Aetherlösung, so krystallisirt das Codein in Nadeln. — [Nach Winckler soll man aus einem durch Ammoniak gefällten wässerigen Opiumauszuge die Mekonsäure durch Chlorcalcium, dann den Farbstoff durch Bleiessig fällen, filtriren, den Bleiüberschuss entfernen, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali versetzen, abdampfen und den Rückstand mit Aether ausziehen. — Aus den Mutterlaugen des nach der Ph. Bor. dargestellten Morphins erhält man nach Geiger und Martens das Codein dadurch, dass man durch Abdampfen das salzsaure Codein-Ammoniak anschiessen lässt und dann mit Aetzkali nach Robiquet'scher Weise behandelt. — Bei Anwendung des Ammoniaks zu Fällung unreinen Morphins aus dem wässerigen Opiumauszuge ist sowohl in den ammoniakalischen Mutterlaugen als in dem zu Reinigung des Morphins verwendeten Alkohol Codein enthalten. Aus letzterem erhält man es nach Merck durch Sättigen mit Schwefelsäure, Ab-

---

doppeltkohlensaure Kali ist geeignet, das Morphin in Auflösungen nachzuweisen, welche organische Stoffe enthalten. Man fällt durch doppelkohlensaures Kali, filtrirt, dampft die Flüssigkeit ab und reinigt das ausgeschiedene Morphin durch Wiederauflösen. War eine Opiumvergiftung vorhanden, so muss der Niederschlag Narkotin enthalten und die Mutterlaugen Mekonsäure, was man durch Ansäuerung mit Schwefelsäure, Digestion mit Thierkohle und Prüfung mittels Eisenchlorid erkennt. Ist es einmal auf irgend eine Weise gelungen, einen krystallinischen Stoff herzustellen, so bedient man sich theils der mikroskopischen Untersuchung der Krystalle, theils der oben angegebenen charakteristischen Reactionen, um das Morphin von anderen Alkaloiden zu unterscheiden.

Anm. d. Uebers.

destilliren des Weingeistes, Verdünnen des Rückstandes mit Wasser bis zu entstehender Trübung, Filtriren, Verdunsten zur Syrupsconsistenz und Ausziehen mit Aether. Das aus letzterem krystallisirte Codein wird durch Abwaschen mit Alkohol von einem anhängenden öligen Körper gereinigt. — Die ammoniakalischen Mutterlaugen säuert man dagegen nach PELLETIER mit Salzsäure an, verdampft zur Honigdicke, trennt die krystallinischen Theile durch Ablaufen und Auspressen von der Flüssigkeit, löst sie in Alkohol, wobei Cautchouc u. s w. zurückbleibt, lässt wieder krystallisiren und entfärbt die Krystalle, welche aus Narcein, Mekonin, salzsaurem Morphin, Codein und Ammoniak bestehen, durch Behandlung mit Thierkohle und Wasser. Das Narcein wird durch Auflösen in Wasser von 50° abgeschieden, darauf aus der abgedampften Lösung durch Aether, (welcher salzsaures Codein kaum auflöst) das Mekonin. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, das Morphin durch Ammoniak gefällt und weiter verfahren wie nach ROBIQUET. Eigenthümlich ist der von MERCK bei Darstellung des später zu erwähnenden Porphyroxins befolgte Weg. Er zog erst durch Aether aus dem Opium das Narkotin und Mekonin, digerirte den Opiumrückstand mit verdünnter warmer Lösung von kohlensaurem Kali, um die Salze des Codeins und Thebains zu zersetzen, zog dann durch kochenden Aether das Codein, Thebain und Porphyroxin aus, löste das Extract in verdünnter Salzäure, fällte aus der Lösung Thebain und Porphyroxin durch Ammoniak und dann das Codein durch Aetzkali.]

Das reine Codein krystallisirt aus Aether durch Wasserzusatz, nach MARTENS auch bei freiwilliger Verdunstung in farblosen (büschelförmig gruppirten) Nadeln, aus der heissen wässerigen Lösung in deutlichen vierseitigen, zugespitzten Prismen oder rhombischen Octaëdern; es riecht nicht, schmeckt fast gar nicht, reagirt stark alkalisch. In der Hitze schmilzt es bei 150° zu einem öligen Liquidum, ist auch entzündlich und mit Flamme verbrennlich. Es ist in Wasser (8 Theilen kaltem, nicht ganz 2 Theilen heissem*)) löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Kocht man es mit zu wenig Wasser, so schmilzt es zu einer ölartigen Schrift — weil nach COUERBE dann das Hydrat zersetzt und wasserfreies, bei 100° schmelzbares Codein frei wird. In Alkalien, auch Ammoniak, ist es unlöslich. Es kann daher auch durch Kali gefällt werden; durch Ammoniak ist es aus der salzsauren Lösung deshalb nicht fällbar, weil sich ein auflösliches Doppelsalz bildet. Von verdünnten Säuren wird es gelöst; von Salpetersäure wird es nicht geröthet, aber von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure grün gefärbt. Mit Jod

*) Nach MARTENS in 75 kaltem und 16 heissem.
Anmerk. d. Uebers.

verbindet sich Codein, welches in reinem Zustande weiss, aber von dem entsprechenden Morphinsalze dadurch unterschieden ist, dass es von Ammoniak nicht zersetzt wird. Auch mit Jodsäure verbindet es sich ohne Zersetzung. Die Einwirkung des Chlors ist nicht untersucht. Von Eisenchlorid werden die Codeinlösungen nicht gebläut, aber von Galläpfelinfusion stets reichlich gefällt.

Nach den früheren Analysen Robiquet's und Couerbe's nahm man an, das Codein bestehe aus 72,66 C, 7,23 H, 5,26 N, 14,85 O und sei = $C_{32} H_{39} N_2 O_8$. Regnault, Gregory und Will haben jedoch nachgewiesen, dass dasselbe mit 74,27 C, 6,93 H, 4,92 N, 13,88 O besteht, also = $C_{35} H_{40} N_2 O_8$ ist und das Atomgewicht 3601,9 hat. Die Analyse der Platinverbindung. Auch Liebig bestätigte diess, eben so wie das durch Salzsäure absorbirtes dargestellte Salz. Das Codein — nämlich das wasserfreie, denn die Krystalle sind ein Hydrat mit 6½ p. C. = 2 Atom Wasser — ist also = Morphin *minus* ein Atom Sauerstoff*).

Die noch wenig bekannten Codeinsalze sind neutral, bitter und von den Morphinsalzen durch ihr Verhalten zu Salpetersäure, Eisenoxyd, Galläpfelinfusion verschieden. Sie sind in Aether unlöslich. Das salzsaure Salz krystallisirt sehr leicht in Nadeln, es verbindet sich mit Salmiak zu einem Doppelsalze, wird daher von Ammoniak nicht gefällt. Platinchlorid fällt aus der Lösung ein Doppelsalz in dunkelgelben, harten, sternförmig gruppirten Nadeln.

Ob das Codein, wie Couerbe meint, erst in Folge der Einwirkung der Alkalien entstanden oder ursprünglich im Opium vorhanden sei, ist noch nicht bestimmt entschieden. Bei aufmerksamem Durchgehen der Darstellungsmethoden und Eigenschaften wird man jedoch letzteres wahrscheinlicher finden**).

---

*) Hier ist zu bemerken, dass Mulder einem nach seiner Ansicht völlig reinen Morphin die Formel $C_{32} H_{39} N_2 O_6$ zuschreibt, welche sich vom Codein nach Robiquet's Annahme auch nur durch 1 Atom Sauerstoff unterscheidet. Anm. des Uebers.

**) Das Codein, dessen Wirkung auf den Organismus sich von der des Morphins wesentlich unterscheiden soll, ist Gegenstand therapeutischer Prüfungen in Frankreich und England geworden und zwar hat man theils das reine, theils das salzsaure und salpetersaure Codein angewendet. Doch soll nach Kunkel das reine, wegen seiner Löslichkeit in Wasser für die Anwendung sehr bequeme Codein wirksamer sein, als die Salze. Officinell ist es bei uns noch nicht. Das Codein beträgt allerhöchstens 5 p. C. vom Gewicht des Opiums. Anm. des Uebers.

6) Narkotin (Opian, Derosne's krystallisirender Stoff, *Narcotinum*, *Narcotine*, *Narcotina*) Na.

Robiquet wies zuerst die Eigenthümlichkeit dieses früher für mekonsaures Morphin gehaltenen Stoffes nach. [Das Narkotin bleibt bei Behandlung des Opiums mit kaltem Wasser zu einem grossen Theile in Marke zurück (da es für sich in Wasser unlöslich ist) und kann daraus durch siedenden Alkohol ausgezogen und durch nochmaliges Abdampfen und Krystallisirenlassen erhalten werden, wobei freilich die letzten Portionen noch unrein sind. Man kann es aber auch durch Salzsäure aus dem Opiummarke ausziehen, durch kohlensaures Kali fällen, den Niederschlag durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reinigen. — Der in dem wässerigen Opiumauszug mit übergegangenen Antheil des Narkotins fällt bei unmittelbarer Behandlung mit Ammoniak mit dem Morphin nieder und kann dann vermöge seiner Auflöslichkeit in Aether und Unlöslichkeit in Alkalien (oder durch Auflösen in Salzsäure und öfteres Krystallisiren, wobei das Narkotin in der Mutterlauge bleibt) von demselben getrennt werden. Man kann aber auch das Narkotin von dem Opium entweder durch unvollständige Sättigung mit Ammoniak (Schindler) oder durch Kochsalz (Wittstock) oder durch doppeltkohlensaures Kali (Duflos) ausfällen. Man kann ferner das Narkotin direct aus dem Opium (Merck) durch Aether ausziehen, aus dem Rückstande der verdunsteten Lösung durch Wasser das Mekonin ausziehen und das ungelöste Narkotin durch Auflösung in Alkohol reinigen — oder auch nach Berzelius das wässerige Opiumextract durch Aether erschöpfen, in welchem Falle man ein unreines Narkotinsalz mit unbekannter Säure erhält, welches durch mehrmalige Auflösung in Salzsäure, Behandlung mit Thierkohle und Fällung mit Ammoniak gereinigt wird. — Auch bei Auflösung des wässerigen Opiumextracts in Wasser bleibt (wie schon Pelletier bemerkte) das Narkotin theils zurück, theils scheidet es sich bei Verdünnung allmählig aus und kann dann durch Maceration mit Kali (nach Wiggers) gereinigt werden. — Da das Thebain in den meisten Eigenschaften mit dem Narkotin übereinkommt, so ist das auf viele der erwähnten Arten dargestellte Narkotin damit verunreinigt Da indessen das Thebain im Opium als Salz vorhanden ist, welches sich in Aether gar nicht, in Wasser aber vollständig löst, so ist man sicher, reines Narkotin zu bekommen, wenn man es entweder aus dem mit Wasser erschöpften Opiummarke darstellt, oder mittels Aether aus dem Opium auszieht. Nach Berzelius und Brandes erhält man das Narkotin im letzteren Falle nicht unmittelbar rein, sondern an eine nicht

genau untersuchte*) Säure gebunden. Beide nahmen an, dass das Narkotin im Opium in dieser Verbindung, — welche sich aber bei Behandlung mit Wasser zersetze — vorhanden sei. Robiquet und Pelletier aber behaupten, dass das Narkotin frei im Opium (trotz des darin vorhandenen Säureüberschusses) vorkomme und die Aetherbehandlung also unmittelbar reines Narkotin liefere; die Mutterlauge enthalte zuweilen etwas Essigsäure. — Brandes giebt an, dass das säurehaltige Narkotin sich durch geringere Löslichkeit in allen Lösungsmitteln, längere und dünnere Krystalle und dadurch vom reinen Narkotin unterscheide, dass es bei Destillation mit Phosphorsäure ein saures Destillat giebt.] Reines Narkotin erhält man entweder in weissen Flocken oder durch Krystallisation aus der heissen alkoholischen oder ätherischen Lösung in stern- und büschelförmig gruppirten, platten, vierseitigen Prismen, welche nicht merklich alkalisch reagiren, geruch- und geschmacklos sind, bei 170° schmelzen und 3—4 p. C. Wasser verlieren (nach Regnault sind sie wasserfrei), übrigens sich in der Hitze wie Morphin zersetzen. Die Löslichkeit wird sehr verschieden angegeben; in kaltem Wasser ist sie fast Null, von kochendem sind 400—600 Theile nöthig. Alkohol von 85 p. C. sind in der Kälte 100, in der Wärme 20 (nach anderen nur 5) erforderlich. In Aether ist das Narkotin noch besser löslich. Alkalien lösen das Narkotin nicht auf und Kalkhydrat giebt keine lösliche Verbindung damit. Leitet man durch in Wasser suspendirtes Narkotin Chlorgas, so wird es nach Pelletier mit fleischrother-dunkelrothbrauner Farbe gelöst, dann scheiden sich braune Flocken aus und die Lösung wird grünlich. Die Flocken werden durch Waschen mit Wasser grün und endlich schwarz, dabei wird das Wasser sauer und lässt durch Ammoniakzusatz grüne harzige Flocken fallen. Auch trockenes Narkotin absorbirt Chlorgas und giebt eine röthlichbraune Masse, welche an Wasser einen grünen Stoff abgiebt. Weder Salpetersäure noch Schwefelsäure für sich färben Narkotin, ein Gemenge beider ertheilt aber demselben noch bei grosser Verdünnung eine blutrothe Farbe. Dasselbe erreicht man nach Couerbe, wenn man das mit Schwefelsäure übergossene

*) Brandes stellte diese Säure durch Destillation des Narkotins mit Phosphorsäure und Wasser, auch durch Destillation des aus dem ätherischen Opiumauszuge vor Ausscheidung des Narkotins gebildeten braunen Absatzes mit Wasser dar. Sie ist flüchtig, reagirt sauer, giebt mit Ammoniak ein in feinen Prismen krystallisirbares Salz. Sie fällt Bleizucker, Quecksilberoxydul- und Silber-Salze, so wie Zinchlorür weiss, Eisenoxyd- und Kupferoxyd-Salze gar nicht. Auch Biltz und Merck haben diese Säure, welche offenbar von der öligen Säure Pelletier's verschieden ist, bemerkt — Erledigt ist die Sache noch nicht.

Anm. des Uebers.

Narkotin mit Stickstoffoxyd oder Sauerstoff in Berührung bringt. Von Mialhe wird angegeben, dass Narkotin in Berührung mit rauchender Salpetersäure carminroth wird, rothe Dämpfe entwickelt, sich erhitzt, entzündet und mit weisser Flamme verbrennt unter Hinterlassung eines Gemenges von Kohle und Pikrinsalpetersäure. Die Narkotinlösungen werden mit Eisenchlorid nicht blau, aber durch Galläpfelinfusion gelb gefällt. [Das Narkotin besteht aus 65,0 C, 5,5 H, 3,4 N, 26,1 O. Liebig giebt die Formel $C_{46} H_{48} N_2 O_{15}$ und das Atomgewicht 5645, was dem Platinsalze auch am besten entspricht. Regnault hält sich an die mit dem salzsauren Salze gemachten Bestimmungen und schreibt $C_{44} H_{46} N_2 O_{13}$, Atomgew. 5127*). Die Entscheidung ist kaum möglich.]

Die durch Auflösung des Narkotins in Säuren und Abdampfen darstellbaren Salze krystallisiren zuweilen, schmecken bitterer als die Morphinsalze und reagiren sauer. Sie sind meist in Aether löslich. Die Salze mit schwächeren Säuren werden von Wasser zersetzt. Das salzsaure Narkotin krystallisirt schwierig in Nadeln. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol erhält man es in grünlichen Krystallen. Es enthält 91,7 p. C. Narkotin. Das schwefelsaure Narkotin krystallisirt nicht; seine Lösung wird von Platinchlorid hellgelb, käsig gefällt. Das essigsaure Narcotin kann im *Vacuo* zur Krystallisation gebracht werden. Beim Abdampfen an der Luft zersetzt es sich und man erhält fast reines Narkotin**).

7) Thebain (Paramorphin, *Thebainum*, *Thébaïne*, *Thebaina*). Th.

Das Thebain entdeckten Thiboumery und Pelletier durch Behandlung des bei Fällung einer Opiumlösung mit Kalkmilch erhaltenen und durch Wasser vollkommen ausgewaschenen Niederschlags mit kochendem Alkohol. Die Waschwässer nehmen dabei Morphin auf. Die alkoholische Lösung dampft man ab, löst den Rückstand in Salzsäure, fällt durch Ammoniak und lässt aus Alkohol krystallisiren. — [Wenn man nach Merck durch Aether aus Opium Meconin und Narkotin ausgezogen hat, so erhält man dann durch Behandlung mit kohlensaurem Kali und nochmaliges Ausziehen mit Aether das Codein, Thebain (und Prophyroxin); letztere beide werden aus der Auflösung des ätherischen Extractes in Salzsäure durch Ammoniak gefällt,

*) Liebig fand im Platinsalze 15,508 — 14,64 Platin, Regnault dagegen 15,81 — 15,97. Anm. des Uebers.

**) Das Narkotin hat weder rein, noch in Salzen bemerkbare therapeutische Wirkungen. Anm. des Uebers.

der Niederschlag getrocknet, zerrieben, in kochendem Aether gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Thebain und wird durch Abwaschen mit Weingeist gereinigt. — Aus den schwarzen Mutterlaugen der GREGORY'schen Methode zu Darstellung des Morphins erhält man das Thebain, wenn man eindampft, in salzsäurehaltigem Wasser auflöst, die geklärte Flüssigkeit mit Ammoniak fällt und den getrockneten Niederschlag (welcher aus Morphin und Thebain besteht) mit Aether auszieht — worauf man die nöthige Reinigung durch Behandlung mit Thierkohle und Krystallisationen folgen lässt.]

Das reine Thebain krystallisirt aus Aether in weissen, glänzenden, prismatischen, über den Rand der Schale steigenden Nadeln, aus Alkohol in warzigen Massen, reagirt stark alkalisch, schmeckt scharf und styptisch, ist in Wasser kaum, aber in Alkohol und Aether leicht löslich, namentlich in ersterem leichter, als Narkotin. Es wird durch Reibung elektrisch. Bei 150° schmilzt es und verliert dabei nach COUERBE 4 p. C. = 2 Atome Wasser. Es ist nicht flüchtig, sondern wird durch stärkere Erhitzung zersetzt. Es löst sich nicht in Alkalien, aber in schwachen Säuren. Concentrirte Mineralsäuren wirken zerstörend. Von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure wird es geröthet. Die Lösungen in Säuren werden durch Alkalien gefällt.

Es besteht nach PELLETIER und COUERBE aus 71,9 C, 6,4 H, 6,6 N, 15,1 O = $C_{25} H_{21} N_2 O_4$, Atomgewicht 2656,5. KANE dagegen hat 74,3 C, 6,9 H, 6,9 N, 11,9 O = $C_{25} H_{28} N_2 O_3$ gefunden, wodurch das Atomgewicht auf 2550 sinkt. Durch die Analyse des salzsauren Salzes wurde letzteres Resultat bestätigt. Das Thebain ist also dem Morphin keineswegs isomerisch, daher der Name Paramorphin falsch. Krystallisirbare Salze giebt Thebain nach PELLETIER nicht; COUERBE dagegen bejaht es. Keines ist untersucht, als das durch Absorption von Salzsäuregas entstehende salzsaure Salz, welches aber auch nicht zu existiren scheint, indem nach LIEBIG das Thebain durch trockenes Salzsäuregas in Salmiak und einen indifferenten harzigen Körper zerfällt.

8) Strychnin (*Strychnium, Strychnine, Strychnina*) St.

Dieses von PELLETIER und CAVENTOU entdeckte Alkaloid ist in mehreren Strychnosarten und deren officinellen Theilen (*fabae St. Ignatii, nuces vomicae, lignum colubrinum*), so wie in dem amerikanischen Pfeilgifte (s. den Abschnitt Pfeilgifte in der letzten Abtheilung) enthalten und zwar stets gebunden an Milchsäure, welche man früher für eine eigenthümliche Säure

*) Nach MAGENDIE's Versuchen ist die Wirkung des Thebains auf die thierische Oekonomie eine sehr energische und tödtliche.
Anm. des Uebers.

hielt und Igasursäure oder Strychnossäure (s. d.) nannte — so wie begleitet von einem zweiten verwandten Alkaloide, dem nachher abzuhandelnden Brucin. Bei weiten am reichsten an Strychnin ist die Ignazbohne — aber ihrer Seltenheit wegen selten zu Darstellung desselben angewendet; man erhält es aus dem durch Raspeln gewonnenen Pulver derselben durch Digestion mit Aether, welcher Fett auszieht, Auskochen des Rückstandes mit Alkohol, Behandelung des alkoholischen Extractes mit Wasser und Magnesia und Extraction des getrockneten Niederschlages mit Alkohol. Das so bereitete Strychnin enthält nur wenig Brucin. Geiseler stellte das Strychnin aus Ignazbohnen folgendermassen dar: Er liess sie durch mehrtägige Digestion mit Weingeist aufschwellen, filtrirte den Weingeist ab, zerquetschte die Bohnen, erschöpfte sie mit schwefelsäurehaltigem Weingeist, fällte die Auszüge durch basisch essigsaures Blei, entfernte den Bleiüberschuss durch Schwefelsäure, filtrirte, concentrirte, wusch die erhaltene Masse mit Alkohol, setze Wasser zu, destillirte den Alkohol ab, fällte den Rückstand durch Ammoniak, löste den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure, fällte ihn wieder durch Ammoniak, wiederholte diess dreimal und liess das Strychnin aus Alkohol krystallisiren. Er erhielt 1¼ p. C. vom Gewichte der Ignazbohne — aber kein Brucin. — Gewöhnlich stellt man das Strychnin aus den häufiger vorkommenden, aber weniger Strychnin (in 1 Pfund 17—20 Gran) enthaltenden Krähenaugen dar. [Diese sind schwierig und nur im scharf getrockneten Zustande (oder nach Duflos gar nach vorgängiger Röstung) zu pulverisiren. Doch kann man sich nach Wittstock das Geschäft erleichtern, wenn man die ganzen Krähenaugen mit ihrem doppelten Gewichte Kornbranntwein kocht und dann trocknet — worauf sie sich leicht pulverisiren lassen. Aehnliche Wirkung hat es, wenn man die Krähenaugen nach Henry einige Zeit den Dämpfen des siedenden Wassers aussetzt. Aus dem Krähenaugenpulver zieht man nun das Strychnin entweder durch Wasser, oder verdünnte Säuren, oder Weingeist aus. — Mit kaltem Wasser macerirt man nach Corriol 8 Tage lang, raucht den Auszug zur Syrupsconsistenz ab, fällt mit Alkohol, filtrirt, dampft ab, löst das Extract in kaltem Wasser, fällt es durch Kalk und zieht das Strychnin aus dem Niederschlage durch Alkohol aus.] — Durch Kochen mit Wasser erschöpft Henry das Pulver der gedämpften Krähenaugen, raucht die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz ab, mengt sie mit Kalkpulver, digerirt das Gemenge einige Stunden, zieht es dann mit Alkohol von 90 p. C. aus, lässt den alkoholischen Auszug krystallisiren und reinigt dann die Krystalle weiter. — [Mit verdünnter Salzsäure zieht Ferrari das Strychnin aus und fällt es durch Kalk. — Schwefelsäurehaltiges Wasser wendete Duflos früher an. Er verdampft die Abkochung zur Syrupsdicke, versetzt sie mit Alkohol, filtrirt, zieht den Alkohol ab, fällt den Rückstand durch Aetzkali, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus und trocknet ihn. — Alkohol oder Weingeist

wird am häufigsten angewendet und zwar theils rein, theils ebenfalls mit Säure versetzt. Schwefelsäurehaltigen Alkohols bedient sich neuerdings Duflos; derselbe zieht die geraspelten Krähenaugen wiederholt mit der 4 — 5 fachen Menge Weingeist von 65 p. C., welche auf 1 Pfund Krähenaugen ½ Drachme Schwefelsäure enthält, aus, digerirt die filtrirten Auszüge mit Thierkohle, destillirt den Weingeist ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und setzt eine Auflösung von doppeltkohlensaurem Kali bis zu schwach alkalischer Reaction zu. Man filtrirt, versetzt das Filtrat mit eben so viel vorher verdünnter Aetzkalilauge von 1,33 sp. Gew., als man vorher doppeltkohlensaures Kali angewendet hat und lässt ruhig stehen. Das Strychnin, wie bei allen anderen Methoden mit dem Brucin zusammen, scheidet sich aus.] — Auch Henry jun. zieht die Krähenaugen mit schwefelsäurehaltigem Weingeiste aus (auf jedes Kilogr. Krähenaugen 4 — 5 Litres Alkohol und 40 — 50 Grammen Schwefelsäure) und zwar zweimal hintereinander; der Rückstand wird abgepresst, die vereinigten Flüssigkeiten mit Kalkpulver in Ueberschuss versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, von den Flüssigkeiten der Alkohol abdestillirt, die grünlichbraune, alkalische, rückständige Flüssigkeit mit einer verdünnten Säure gesättigt, etwas concentrirt und durch Ammoniak Strychnin und Brucin gefällt. — Pelletier und Caventou bereiteten sich ein alkoholisches Extract aus dem Krähenaugenpulver (oder den nach Berzelius in Wasser und Essig aufgeweichten und zerrührten Krähenaugen), lösten dieses Extract in Wasser, fällten die Lösung durch basisch essigsaures Blei (was nach Berzelius weggelassen werden kann) und kochten dann das vom Bleiüberschusse befreite Filtrat mit Magnesia. Der Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und durch kochenden Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten des Alkohols erhält man ein allmählig körnig werdendes Magma, welches man mit kaltem Alkohol abwäscht und dann aus kochendem Alkohol krystallisiren lässt. Fällt man nach Berzelius die wässerige Lösung des alkoholischen Extractes durch Kali oder Ammoniak, so erhält man einen zähen, klebrigen, an der Luft aufschwellenden und zu Pulver zerfallenden Niederschlag — was von dem wasserfrei gefällten, aber Wasser aufnehmenden Brucin herrührt. — Endlich wendet auch Wittstock (dessen Methode von der *Pharm. Bor.*, *Sax.* und *Hanov.* adoptirt ist) Weingeist an, jedoch in der Form des Kornbranntweins. Er kocht die Krähenaugen mit ihrem doppelten Gewichte Branntwein von 0,94 auf, giesst die Flüssigkeiten ab, trocknet die Krähenaugen im Ofen, pulvert sie, zieht das Pulver 2 — 3 mal mit Branntwein aus, destillirt von den vereinigten Flüssigkeiten den Weingeist ab, so dass die Flüssigkeit noch 1½ mal das Gewicht der Krähenaugen beträgt, fällt den Rückstand mit Bleizuckerlösung, filtrirt, wäscht aus, verdampft das Filtrat zur Hälfte, setzt auf jedes Pfund Krähenaugen 2 Drachmen Magnesia zu, lässt einige Tage stehen, colirt, presst aus, rührt den Niederschlag wieder

mit Wasser an, presst wieder aus und so einigemal. Dann wird der Niederschlag getrocknet, gepulvert, mit Alkohol von 0,835 ausgezogen und durch Abdestilliren des Alkohols das Strychnin ziemlich rein erhalten. — Die allgemeine Darstellungsmethode von HENRY mittelst Gerbstoff wiederholen wir hier nicht. — Nach allen diesen Methoden wird das Strychnin mehr oder weniger mit Brucin verunreinigt erhalten. Um beide zu trennen, giebt es zwei verschiedene Verfahrungsarten, wobei zu bemerken ist, dass man das Strychnin leichter vom Brucin befreien kann, als letzteres von ersterem. Schon durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem das Brucin viel löslicher ist und aus welchem es daher später krystallisirt, kann man beide trennen; noch besser durch Behandlung des Gemenges mit Alkohol von 0,90 — 0,89, welcher fast nur das Brucin löst, worauf man das Strychnin in verdünnterem Alkohol aufnimmt. Die andere Methode besteht darin, das Gemenge in verdünnter Salpetersäure aufzulösen und die Lösung krystallisiren zu lassen, dabei erscheint das Strychninsalz zuerst in freien federigen Krystallen und später erst das Brucin in harten Körnern und als zähe Masse. [Nach REGNAULT krystallisirt das salpetersaure Strychnin selbst aus einer Salpetersäure, welche so concentrirt ist, dass sie das Brucin zerstört.] Die Reactionen, wodurch die Gegenwart von Brucin im Strychnin nachgewiesen werden kann, werden weiterhin erwähnt

Das reine Strychnin wird aus seinen Lösungen in Säuren durch Alkalien in weissen Flocken gefällt. Aus der durch etwas Wasser verdünnten alkoholischen Lösung krystallisirt es bei freiwilliger Verdampfung in kleinen, weissen, vierseitigen, zugespitzten Prismen — bei schnellem Abdampfen als körniges Pulver. Es riecht nicht, schmeckt unerträglich bitter, reagirt alkalisch, verändert sich nicht an der Luft, schmilzt weder in der Hitze, noch verliert es Wasser, und zersetzt sich sehr bald wie die andern Alkaloide. In Wasser löst es sich fast gar nicht, aber selbst bei 600000facher Verdünnung schmeckt das Wasser bitter. Es löst sich nicht in absolutem Alkohol, aber nach DUFLOS in circa 20 Theilen Alkohol von 0,889. Aether wirkt wenig auflösend — etwas mehr flüchtige Oele. [Durch Zusammenschmelzen mit Schwefel wird es unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt. Leitet man Chlorgas in Wasser, in welchem Strychnin suspendirt ist, so bildet sich nach PELLETIER eine weisse Substanz und gleichzeitig eine Auflösung von salzsaurem Strychnin, welche aber weiterhin wieder zersetzt wird und dann durch Ammoniak weisse Flocken fallen lässt. In Auflösungen der Strychninsalze erzeugt Chlor augenblicklich Ausscheidung eines weissen Schaumes und weisser Wolken und die Flüssigkeit lässt durch Ammoniakzusatz noch mehr von dieser weissen Substanz fallen, welche in Aether und Alkohol löslich und in feinen Nadeln krystallisirbar ist, Chlor enthält, aber nicht als Chlorstrychnin betrachtet werden kann. Diese Bildung weisser Wolken in einer noch ziem-

lich verdünnten Strychninlösung durch Chlor ist ein gutes Reagens auf Strychnin, selbst in eiweishaltigen Flüssigkeiten, da die Trübung durch ihre Auflöslichkeit in Aether und Alkohol sich von andern unterscheidet. Ist Brucin vorhanden, so tritt gleichzeitig eine rothe Färbung ein. — Jod verbindet sich nach Pelletier direct mit Strychnin; reibt man beide zusammen unter Zusatz von etwas Wasser, filtrirt, wäscht den Rückstand mit kochendem Wasser aus — so hat man einerseits einen Rückstand von orangegelbem Jodstrychnin, welches aus Alkohol in Blättchen krystallisirt, wobei in der Lösung jodwasserstoffsaures Strychnin, in weissen Nadeln krystallisirbar, zurückbleibt — andererseits eine wässerige Lösung beider Verbindungen. Das Jodstrychnin (welches nach Pelletier 2, nach Regnault 3 Atome Jod enthält), schmeckt wenig, ist schmelzbar, in der Hitze zersetzbar, in kaltem Wasser und Aether gar nicht, in kochendem Wasser und kaltem Alkohol wenig, in kochendem Alkohol gut löslich, wird von concentrirten Säuren zersetzt, von Alkalien nur unvollständig; salpetersaures Silber fällt das Jod aus. — Brom scheint sich nach älteren Beobachtungen von Blengini ähnlich zu verhalten. Nach Huenefeld färbt Brom die Strychninlösungen braun. Nach Duflos bewirkt Brom in Strychninlösung eine vorübergehende Trübung und nur bei Anwesenheit von Brucin eine schwach rosenrothe Färbung. — Chlorsäure färbt nach Huenefeld Strychnin sogleich gelbroth (was bei Morphin nicht geschieht), in der Lösung erzeugt dann Schwefelwasserstoffammoniak einen bräunlichrothen Niederschlag. — Verdünnte Jodsäure giebt mit Strychnin nach Pelletier ein ungefärbtes in Nadeln krystallisirbares Salz; beim Erhitzen tritt nach Huenefeld eine rothe Färbung ein — wie sie Morphin schon in der Kälte zeigt. — Verdünnte Salpetersäure löst Strychnin ohne Farbe auf und giebt damit ein krystallisirbares Salz. Durch concentrirte Salpetersäure wird sowohl dieses Salz, als das freie Strychnin roth, dann gelb, endlich mit grünlichgelber Farbe aufgelöst — die entstandene Lösung wird von Zinnchlorür (auch von schwefliger Säure und Eisenoxydulsalzen) nach Duflos entfärbt so lange sie noch roth ist, von Schwefelwasserstoffammoniak nach Huenefeld violet gefärbt. Auch eine weniger concentrirte Salpetersäure zeigt mit Hülfe der Wärme diese Reactionen; so lange die Lösung noch roth ist, fällen sie die Alkalien rothgelb — ist sie einmal gelb geworden, nicht mehr. Ist Brucin vorhanden, so wird die rothe oder gelbe Lösung durch Zinnchlorür violet gefärbt und gefällt. — Concentrirte Schwefelsäure giebt in der Wärme eine schwach grünlichgelbe Lösung. — In Alkalien löst sich das Strychnin nicht auf, wird daher durch dieselben aus seinen Lösungen gefällt. Der Niederschlag durch Ammoniak muss eigentlich locker und pulvrig sein, je zäher er ist und je mehr er sich an die Wände des Gefässes hängt, desto mehr Brucin ist anwesend. — Die wässerige Lösung des reinen Strychnins wird von Jodkalium, Sublimat, Zinnchlorür nicht verändert, von Gallustinctur weiss gefällt;

Platinlösung giebt nach einiger Zeit gelbe Krystalle; Gold- und Silberlösung werden im Lichte allmählig reducirt und dabei jene schwach blau, diese bräunlichroth gefärbt.

Die Zusammensetzung des Strychnins ist mehrfach untersucht worden. Nach den übereinstimmendsten Analysen des von Allen als wasserfrei erkannten Strychnins besteht dasselbe im Mittel aus 76,2 C, 6,6 H, 8,2 N, 9,0 O (oder 6,0 N, 11,2 O); nur die Stickstoffbestimmungen und Atomgewichtsbestimmungen weichen ab. Regnault setzt das Strychnin $= C_{43} H_{46} N_4 O_4$ — neuerdings in Folge der von ihm für beweisend angesehenen Analyse des jodwasserstoffsauren Salzes $= C_{42} H_{44} N_4 O_4$. Liebig dagegen ist der Ansicht, dass nach seiner Analyse des Platindoppelsalzes das Atomgewicht 4415,7 und die Formel $= C_{44} H_{46} N_2 O_4$, nach Regnault's Analysen des schwefelsauren und salpetersauren Salzes das Atomgewicht 4404,25 und die Formel $= C_{44} H_{46} N_4 O_4$ sein müsse. — Die Entscheidung ist sehr schwer, da man hier durch keine ähnliche Relation zwischen Strychnin und Brucin unterstützt wird, wie beim Chinin und Cinchonin, Morphin und Codein. — Es wird sogar noch von genauerer Untersuchung der sauren Salze die Bestimmung abhängen, ob Strychnin und Brucin in der That, wie es jetzt scheint, hinsichtlich des Stickstoffgehaltes eine besondere Gruppe unter den Alkaloiden bilden

Die Salze des Strychnins sind verhältnissmässig genauer untersucht, als die der anderen Alkaloide, da das Strychnin eine sehr starke Base ist. Sie schmecken im Allgemeinen unangenehm bitter und ihre Lösungen verhalten sich zu Reagentien folgendermassen: Von Jodlösung werden sie bräunlich getrübt, von Brom gelblichweiss gefällt, von Jodkalium allmählig glänzend krystallinisch gefällt, von Bromkalium nicht verändert; auch Eisenoxydsalze und Zinnchlorür bewirken keine Veränderung. Chlor und Salpetersäure verhalten sich, wie beim reinen Strychnin, auch Chlorsäure und Jodsäure. Doppeltkohlensaures Kali bewirkt in der Kälte keine Fällung. Sublimat erzeugt bald zarte, blendendweisse, sternförmige Krystallgruppen, jedoch nur bei Anwesenheit von Salzsäure. Platinlösung und Gallustinktur verhalten sich wie beim reinen Strychnin, nur sind die Niederschläge prompter und voluminöser. Eine Auflösung von Schwefelcyankalium giebt mit Strychninsalzen einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen aus glänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen besteht, welche sich an der Luft nicht verändern, nicht riechen, bitter und stechend salzig schmecken und äusserst giftig wirken; sie sind in Aether und kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem Wasser gut, in Alkohol sehr gut löslich und entwickeln bei Erwärmung mit stärkeren Säuren Schwefelblausäure — Trockene Strychninsalze werden von Salpetersäure roth gefärbt; jedoch geschieht diess nicht mehr, wenn man sie mit Thierkohle behandelt und umkrystallisirt. Diese Färbungen des Strych-

nins durch Salpetersäure hängen also von einem das Strychnin äusserst hartnäckig begleitenden Farbstoffe her. PELLETIER und CAVENTOU haben diesen sowohl, als einen andern, welcher durch Salpetersäure grün gefärbt wird, aus dem Upasgifte isolirt und wird dort mehr davon die Rede sein. — Sonst ist zu erwähnen, dass man mit Schwefelsäure und Salpetersäure neutrale und saure Salze kennt, dass mit Ausnahme des gerbsauren Salzes alle krystallisirbar sind und dass das schwefels. Strychnin eine gewisse Neigung zu Bildung von Doppelsalzen besitzt; so kennt man z. B. ein in grünen Nadeln krystallisirbares schwefelsaures Kupferoxyd-Strychnin*)].

---

*) Officinell ist nur das salpetersaure Strychnin (*Strychnium nitricum*); in der *Pharm. Sax.* auch das *Strychnium purum*. Recipirt ist die WITTSTOCK'sche Methode, anstatt dass aber die *Ph. Sax.* das Strychnin rein darstellt, und dann erst in Salpetersäure auflösen lässt, schreibt die *Ph. Bor.* vor, das frisch ausgeschiedene und abgewaschene Strychnin sofort in Salpetersäure zu lösen. Von dem salpetersauren Salze wird nur verlangt, dass es in heissem Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich und in farblosen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt sei, welche bei Erwärmung mit Salpetersäure nur gelb, nicht roth werden. Seit das Strychnin und seine Salze Handelsartikel sind, kommen auch Verfälschungen vor. Bestehen diese in Magnesia, phosphorsaurem Kalk und dergleichen, so sind sie leicht zu erkennen und auch durch Beimischung billigerer Alkaloide, wie z. B. Benutzung der Chininmutterlaugen, wird man nie ein dem Strychnin sehr ähnliches Produkt erzielen. — Das Strychnin ist bekanntlich ein sehr energisches Gift. Als chemische Antidota sind Galläpfelinfusion, Jodtinktur (DONNE), Chlorbaryum und neuerdings von ARTUS nach Versuchen der Aetzbaryt (Barytwasser), welcher eine unlösliche Verbindung mit Strychnin giebt, empfohlen worden. Wo es sich um Nachweisung des Strychnins handelt, ist man wegen der genauen Bekanntschaft mit seinen Eigenschaften verhältnissmässig gut daran. Als empfindlichste Reagentien sind empfohlen worden: der Sublimat und das Schwefelcyankalium, letzteres scheint jedoch den Vorzug zu verdienen, da es mit keinem andern Alkaloide eine ähnliche Reaction giebt, auch die Anwesenheit von Salzsäure nicht erfordert. Bei Anwesenheit anderer organischen Stoffe würde nach PELLETIER Chlorgas das beste Mittel sein, indem dasselbe mit Strychnin jene weisse, in Alkohol und Aether lösliche Trübung erzeugt; erhält man also in der verdächtigen Flüssigkeit durch Chlor ein weises Coagulum, so wird man dasselbe abzuscheiden und mit Aether zu behandeln haben, welcher dann im Falle der Anwesenheit von Strychnin beim Verdampfen einen weissen krystallinischen Rückstand geben muss. — Nach der Methode von WITTSTOCK erhält man aus 1 Pfund Krähenaugen 40 Gran salpetersaures Strychnin.

Anm. des Uebers.

9) Brucin (Carinamin, *Brucinum*, *Brucine*, *Brucina*) Br.

Das Brucin wurde von Pelletier und Caventou zuerst in der falschen Angusturarinde, welche man damals der *Brucea antidysenterica* zuschrieb, entdeckt; jetzt weiss man, dass diese Rinde von *Strychnos nux vomica* herrührt und dass das Brucin fast ein steter Begleiter des Strychnins ist — ebenfalls an Milchsäure oder Gallussäure gebunden. Aus jener Rinde erhält man das Brucin nach Pelletier und Caventou durch vorläufige Behandlung des Pulvers mit Aether, Extraction mit Alkohol, Auflösung des alkoholischen Extracts in Wasser, Fällung durch basisch essigsaures Blei und darauf, nach Entfernung des Bleiüberschusses, mit Magnesia. Das erhaltene sehr gefärbte Brucin wird mit Oxalsäure gesättigt, und das Salz bei fast 0° mit absolutem Alkohol (welchem nach Magendie Aether zugesetzt wird) macerirt, um die färbenden Stoffe zu entfernen. Man löst dann das oxalsaure Brucin in Wasser, zersetzt es durch Magnesia und lässt das Brucin aus Alkohol krystallisiren. — Thenard zieht die Rinde nur mit Wasser aus, sättigt die Auszüge mit Oxalsäure, dampft ab und digerirt das Extract bei 0° mit absolutem Alkohol, wobei oxalsaures Brucin ungelöst bleibt, welches man dann weiter wie oben behandelt. — Gewöhnlich stellt man das Brucin aus den Krähenaugen dar. Man verfährt dabei ganz auf die beim Strychnin angegebene Weise. Bei den meisten Darstellungsmethoden bleibt das Brucin in den alkoholischen Mutterlaugen, nachdem das Strychnin auskrystallisirt ist. Man kann es aus diesen Mutterlaugen am besten so darstellen, dass man zur Syrupsconsistenz abdampft, mit verdünnter Schwefelsäure etwas übersättigt, dann krystallisiren lässt, die Krystalle auspresst, mit kaltem Wasser abwäscht, darauf in heissem Wasser auflöst, mit Thierkohle behandelt und durch Ammoniak fällt. — [Wo man Strychnin und Brucin zusammenfällt, wie nach der Methode von Duflos, kann man das Gemenge vorläufig durch Schütteln mit absolutem Alkohol von dem meisten Brucin befreien, das Unaufgelöste mit Wasser mehrmals auskochen, die wässerigen und geistigen Brucinlösungen zusammen mit Schwefelsäure neutralisiren, concentriren, mit doppeltkohlensaurem Kali in geringem Ueberschuss versetzen, filtriren und dann durch Ammoniak im Ueberschuss das Brucin ausfällen. Hierbei ist zu bemerken, dass man schon bei Fällung einer Auflösung, welche gleichzeitig Strychnin und Brucin enthält, durch Ammoniak, das Brucin grösstentheils dadurch abtrennen kann, dass es sich bei Umrühren des Niederschlages mit einem Glasstabe als zähe Masse an diesem anhängt. — Bei Anwendung der Wittstock'schen Methode zu Darstellung des Strychnins erhält man zuletzt Strychnin und Brucin gemengt, sie werden aber getrennt durch die Behandlung mit Salpetersäure, indem das salpetersaure Strychnin zuerst rein

aus der Auflösung krystallisirt, später erst das Brucinsalz, welches durch die anwesenden fremden Stoffe zum Theil an der Krystallisation gehindert wird und aus dem man durch Auflösen, Fällen mit Magnesia u. s. w. das Brucin rein darstellt. — Es ist sehr schwer, das Brucin ganz frei von Strychnin zu erhalten; und so leicht es ist, im Strychnin einen Brucingehalt nachzuweisen, so schwer ist es, im Brucin kleine Mengen von Strychnin zu entdecken.]

Durch Alkalien wird das Brucin aus seinen Auflösungen als zähe Masse gefällt, welche jedoch in Wasser aufschwillt und zerfällt, indem sich Brucinhydrat bildet. Aus der etwas verdünnten alkoholischen Lösung schiesst das Brucin bei freiwilliger Verdampfung in farblosen vierseitigen Prismen, als Hydrat, an; bei schnellem Abdampfen in Blättchen und warzigen Massen. Etwas über 100° schmelzen die Krystalle und geben circa 19 p. C. Wasser ab; die geschmolzene Masse nimmt in Wasser das Hydratwasser wieder auf. Sonst verhält sich das Brucin in der Hitze wie Strychnin. Es schmeckt stark bitter, aber zugleich scharf, reagirt alkalisch, lösst sich in 850 Theilen kalten und 500 Theilen kochenden Wassers, auch in Alkohol aller Stärken, dagegen nicht in Aether. Eine Brucinauflösung giebt, dem Einflusse einer starken galvanischen Säule unterworfen, am positiven Pole eine braune Färbung (was Morphin und Strychnin nicht thun). [Lässt man Chlorgas auf in Wasser zertheiltes Brucin einwirken, so entsteht nach Pelletier erst eine klare und neutrale Auflösung von salzsaurem Brucin, bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors wird die Flüssigkeit sauer, gelb, blutroth, dann wieder gelb und endlich scheiden sich Flocken aus, welche sich durch Ammoniakzusatz vermehren, in Wasser nicht löslich, in Alkohol löslich, nicht krystallisirbar, nicht flüchtig, auch nicht giftig sind. — Jod verhält sich nach Pelletier zu Brucin ähnlich wie zu Strychnin; das Jodbrucin ist braun. Nach Pelletier und Regnault existiren 2 Verbindungen des Brucins mit 3 und mit 6 At. Jod. — Von concentrirter Schwefelsäure wird Brucin mit einer aus dem Rosenrothen durchs Orangegelbe ins Olivengrüne übergehende Färbung gelöst. — Von concentrirter Salpetersäure wird das Brucin unter Aufbrausen mit rother Farbe gelöst; die Farbe verschwindet Anfangs durch Zinnchlorür; in der Wärme wird sie jedoch Röthlichgelb und dann bewirkt Zinnchlorür keine Entfärbung, sondern violette Färbung und Niederschlag. — Von Alkalien wird das Brucin nicht aufgelöst, sondern aus seinen Salzlösungen gefällt. — Aehnliches Verhalten zeigen die Brucinlösungen; sie werden von Platinlösung gelb, aber mehr locker und glänzend als Strychninlösungen, von Gallustinktur reichlich weisslich, von Sublimat und Zinnchlorür weiss gefällt, von Schwefelcyankalium gar nicht verändert. — Die Unterschiede zwischen Brucin und anderen Alkaloiden sind hieraus hinreichend klar.

Die Zusammensetzung des Brucins ist ebenfalls mehrfach untersucht. Das Krystallwasser des Hydrats beträgt nach Liebig 20,23 p. C., nach Reg-

NAULT 18,41 p. C. Das entwässerte Brucin enthält nach den neuesten Bestimmungen von LIEBIG und REGNAULT im Mittel 70,6 C, 6,6 H, 7,0 N, 15,8 O. Diess würde wohl am besten der Formel $C_{48} H_{54} N_2 O_8$ (nach REGNAULT) und dem Atomgewichte 5160 entsprechen, womit auch die Untersuchungen des schwefelsauren Salzes (welches 7 Atome Krystallwasser und trocken 8,78 p. C. Schwefelsäure, nach LIEBIG 77 p. C. Brucin, enthält), des salzsauren und salpeters. Salzes (welches bei 130° 4 Atome Krystallwasser verliert) und des Platindoppelsalzes (mit 16,16 p. C. Platin) so ziemlich übereinstimmen. Dann würde das Hydratwasser der Brucinkrystalle 10 Atome betragen. LIEBIG hält auch die Formel $C_{47} H_{44} N_2 O_9$ für möglich und REGNAULT hat sich neuerdings in Folge einer Untersuchung der Jodverbindungen veranlasst gesehen, die Formel wieder etwas zu ändern. Eine völlige Gewissheit ist um so weniger leicht zu erreichen, da das Brucin schwer ganz von Strychnin zu befreien ist.

Die Salze des Brucins sind alle sehr bitter, im reinen Zustande farblos und zum Theil krystallisirbar; unter die nicht krystallirbaren gehört das neutrale salpetersaure, phosphorsaure und essigsaure Salz. Schwefelsaures Brucin bildet mit Kupferoxyd ein Doppelsalz. Das oxalsaure Salz ist wegen seiner Unlöslichkeit in Alkohol für die Darstellung wichtig. Salpetersaures Brucin wird beim Erhitzen roth. Die Lösungen der Brucinsalze verhalten sich gegen Reagentien, wie oben angegeben. Auch von Morphin- und Strychninlösungen wird das Brucin aus seinen Salzen niedergeschlagen.*)]

10) Veratrin (*Veratrium*, *Veratrine*, *Veritrina*) Ve.

Das Veratrin kommt vor im Sabadillsamen (von *Veratrum Sabadilla*), worin es von PELLETIER und CAVENTOU entdeckt wurde und nach COUERBE von einem zweiten Alkaloid, dem Sabadillin, begleitet ist — und in der weissen Niesswurz (von *Veratrum album*), in welcher es nach SIMON von dem Jervin, aber nicht von Sabadillin begleitet wird. Die Entdecker stellten es aus dem Sabadillsamen auf ähnliche Art dar, wie das Strychnin aus der Ignazbohne; sie behandelten nämlich die Samen zuerst mit Aether und zogen dadurch ein Fett aus, in welchem die unter den Fettsäuren beschriebene Sa-

*) In seinen Wirkungen auf den Organismus soll das Brucin ganz dem Strychnin gleichen nur dem Grade nach etwas schwächer sein. Es ist nur in Frankreich officinell, auch unseres Wissens zu eigentlich therapeutischen Versuchen nicht benutzt. — Die Krähenaugen enthalten übrigens mehr Brucin, als Strychnin, während die WITTSTOCK'sche Methode aus jenen 40 Gr. salpetersaures Strychnin liefert, giebt sie 50 Gran salpetersaures Brucin. Anm. des Uebers.

badillsäure (*acide cévadique*) enthalten ist, dann wurde der Rückstand mit kochendem Alkohol erschöpft, das alkoholische Extract in Wasser gelöst, filtrirt, durch essigsaures Blei gefällt und die vom Bleiüberschusse befreite Flüssigkeit mit Magnesia gekocht. Aus dem getrockneten Niederschlage wurde das Veratrin durch Alkohol ausgezogen und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser niedergeschlagen. Das so erhaltene Veratrin ist noch ziemlich unrein. — [Blosses Wasser ist ein zu schlechtes Auszugsmittel für Veratrin, die neueren Methoden wenden daher entweder Alkohol oder sauren Alkohol oder saures (mit Schwefelsäure versetztes) Wasser an. — O. Henry behandelt die Samen einigemal bei gelinder Wärme mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, fällt die Flüssigkeiten durch Kalkpulver im Ueberschuss, filtrirt das grünlichgelben Niederschlag ab, destillirt von der Flüssigkeit den Alkohol weg, wäscht den Rückstand mit Wasser, löst ihn dann in sehr verdünnter Schwefelsäure auf, fällt aus der filtrirten Lösung das Veratrin durch Ammoniak und reinigt es durch Wiederauflösen in Alkohol.] — Couerbe zerstösst den Sabadillsamen zu Teig, erschöpft ihn mit kochendem Alkohol, löst den Extract in verdünnter Schwefelsäure auf, behandelt die Lösung mit Thierkohle und fällt das unreine Veratrin durch ein Alkali. Der Niederschlag wird wieder in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung mit Salpetersäure versetzt, der entstandene schwarze Niederschlag abfiltrirt, aus der Lösung das Veratrin durch Aetzkali gefällt, ausgewaschen, getrocknet und in absolutem Alkohol gelöst. Die durch Verdunsten des Alkohols erhaltene Masse wird durch Wasser ausgezogen — wobei Sabadillin und eine noch unbekannte Basis (?) in Auflösung geht; das Veratrin aber, vermischt mit einer nicht basischen Substanz (dem sogenannten Veratrinharz*) zurückbleibt. Man zieht das Veratrin durch Aether aus, in welchem das Veratrinharz unlöslich ist. Man erhält so aus 1 Pfund Sabadillsamen 72 Gran Veratrin. — [Aehnlich verfährt Simon; er unterstützt die Behandlung des zerquetschten Samens mit Alkohol von 90° Tr. durch Erwärmung mittelst Wasserdampf, kocht das Extract 6—8 mal mit schwefelsaurem Wasser aus; fällt die durch Filtriren von ausgeschiedenem Sabadillöl getrennten Flüssigkeiten mit kohlensaurem Natron in ziemlichem Ueberschuss in einem zinnernen Kessel, erwärmt dann die Flüssigkeit, so dass das ausgefällte Veratrin in der alkalischen Mutterlauge

*) Couerbe nennt das Harz Veratrin, das Alkaloid selbst Veratrine. Dieses sogenannte Harz ist braun, fest, bei 185° schmelzbar, weiterhin unter Bildung stickstoffiger Produkte zersetzbar, in Alkohol löslich, in Wasser und Aether unlöslich, desgleichen in Alkalien; in verdünnten Säuren löslich, ohne sie zu sättigen; es besteht aus 67,4 C, 7,2 H, 6,3 N, 19,1 O. Dorebeiner jun. nennt das Veratrinharz Helonin.

Anm. des Uebers.

zusammenfliesst und wie Harz abgenommen werden kann — worauf es durch Auflösung in Alkohol und Behandlung mit Thierkohle gereinigt wird. Er erhält so ¼ mehr Veratrin, als Couerbe; nach des letzteren Ansicht würde aber dieses Veratrin noch Sabadillin und die anderen durch weitere Behandlung abzuscheidende Stoffe enthalten — Vasmer kocht die Sabadillsamen einigemal mit verdünnter Schwefelsäure und zuletzt mit Wasser aus, sättigt die Auszüge mit kohlensaurem Kali, verdampft zur Extractdicke, verdünnt das Extract noch warm mit Alkohol, zieht es noch mehrmals damit aus, destillirt den Alkohol ab, zieht den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aus und fällt die Lösung durch kohlensaures Natron in bedeutendem Ueberschuss. Der Niederschlag wird durch öfteres Wiederauflösen, Fällen und Auswaschen gereinigt. Man erhält so aus 10 Pfund Sabadillsamen 3 – 4 Drachmen reines Veratrin. Bei der Auflöslichkeit des Veratrins in alkalischem Wasser ist das Abdampfen nach der Neutralisation sehr nöthig, da ein sofortiges Abfiltriren des Niederschlages die Ausbeute bedeutend vermindert. Auch geht dieser Niederschlag leicht in Gährung über, was neue Verluste verursacht. — Aus der weissen Niesswurz erhält man nach Simon das Veratrin durch Auskochen des alkoholischen Extractes mit verdünnter Salzsäure, Fällen durch kohlensaures Natron, Auflösen des Niederschlages in Alkohol, Behandeln mit Thierkohle, Abdampfen. Die krystallinische Masse wird mehrmals mit Spiritus angefeuchtet und ausgepresst, wobei alles Veratrin mit etwas Jervin in die ausgepresste Flüssigkeit übergeht, während fast reines Jervin zurückbleibt; die Flüssigkeiten verdampft man zur Trockne, zieht aus dem Rückstande das Veratrin durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure aus und zersetzt dann das ungelöste schwefelsaure Jervin durch Kochen mit kohlensaurem Natron.]

Es ist hiernach die Frage, ob man wirklich das vollkommen reine Veratrin kennt. Das nach Vasmer und Couerbe erhaltene schmeckt scharf und brennend, riecht nicht, wirkt aber als Niessmittel, reagirt alkalisch, schmilzt bei 115° und kann (nach Merck) unverändert sublimirt werden; nur als Hydrat ist es weiss und pulvrig, wird aber (nach Merck) braun, so wie es durch Erwärmung Wasser verliert. Es löst sich kaum in Wasser, besser in Alkohol, nicht besonders in Aether. Unreines Veratrin schmilzt früher, lässt sich nicht sublimiren, zeigt auch wohl andere Löslichkeitsverhältnisse. Chlor wirkt nach Couerbe nicht bemerkenswerth auf Veratrin. Characteristisch und sehr empfindlich ist die intensiv rothe Färbung, welche das Veratrin und seine Salze durch rauchende Schwefelsäure (nicht durch gewöhnliche) annehmen. Salpetersäure färbt das Veratrin erst roth, dann gelb.

Früher haben Pelletier und Dumas ein unreines Veratrin analysirt. Couerbe's viel reineres Veratrin bestand aus 71,5 C, 7,7 H, 5,4 N, 16,4 O = $C_{34}H_{43}N_2O_6$, Atomgewicht 3644,48.

Die Veratrinsalze schmecken scharf und brennend, und können nur dann krystallisiren, wenn sie mit reinem Veratrin bereitet sind. In concentrirten Auflösungen kann man sie neutral erhalten, durch Verdünnung verlieren sie die Neutralität. Mann kennt nur das salzsaure und schwefelsaure Salz, beide in Nadeln krystallisirbar, welche sich in Wasser auflösen. Das Veratrin wird von der verdünnten Schwefelsäure nur mit Hülfe der Wärme aufgelöst. *).

11) Sabadillin *(Sabadillium, Sabadilline, Sabadillina).* + Sa.

Es ist bereits vorhin erwähnt worden, dass man nach Couerbe aus dem gefällten rohen Veratrin des Sabadillsamens durch heisses Wasser Sabadillin in Verbindung mit einem anderen Körper auszieht Beim Erkalten scheidet sich fast alles Sabadillin in schwach röthlich gefärbten, sternförmig gruppirten Krystallen ab, welche sehr scharf schmecken, bei 200° schmelzen, in grösserer Hitze sich zersetzen, in kochendem Wasser leicht, in kaltem weniger, in Alkohol äusserst leicht, in Aether gar nicht löslich sind. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es gar nicht, aus der wässerigen nur bei gewisser Concentration oder Gegenwart des anderen harzartigen Stoffes. Die Lösungen reagiren stark alkalisch (jedoch nach Couerbe nur schwach, wenn das Sabadillin vorher durch Wärme entwässert war. Von concentrirter Schwefelsäure wird es verkohlt, von Salpetersäure unter Oxalsäurebildung zersetzt, von Chlor unter Bildung von Salzsäure in einen weissen, zerreiblichen Körper verwandelt. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich und giebt ein krystallisirbares Salz, welches auf 100 Sabadillin 19 Schwefelsäure enthält. Das krystallinische Sabadillin enthält wahrscheinlich 2 At. Wasser; das trockene besteht aus 64,2 C, 6,9 H, 7,9 N, 24,0 O = C_{20} H_{36} N_2 O_8; Atomgewicht 2368.

Aus der Mutterlauge des Sabadillins erhält man ölige Tropfen, welche zu einer rothbraunen, spröden, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen, alkalisch reagirenden, mit Säuren unkrystallisirbare Salze bildende, aber weder beim Schmelzen noch im *Vacuo* Wasser verlierenden Körper eintrocknet. Diesen Körper, wahrscheinlich eines der beiden Alkaloide in unreiner Gestalt, hält der Verf. für eigenthümlich, nennt ihn Resinigomme oder *Monohy-*

*) Das Veratrin ist der Hauptträger der medicinischen Wirkungen der Niesswurzel und der Sabadillsamen und ein äusserst energisches Gift. Es ist auch bereits Gegenstand von Versuchen geworden — aber noch nirgends officinell. — Bei etwaiger Anwendung sind dieselben Verbindungen zu vermeiden, wie bei den Alkaloiden überhaupt.

Anm. des Uebers.

drate de Sabadilline, weil er nach einer Analyse, welche 61,0 C, 7,2 H, 7,2 N, 24,6 O ergab, die Formel $C_{20} H_{28} N_2 O_6$ berechnet, welche sich nur um $H_2 O$ von der Formel des Veratrins entfernt. Auch der Name Sabadillinharz passt nicht.

12) Jervin (Barytin, *Jervinum*, *Jervine*, *Jervina*) $\overset{+}{J}e$.

Ed. Simon fand in der *rad. Veratri albi* neben dem Veratrin ein anderes Alkaloid, dessen Darstellung wir schon beim Veratrin mit angegeben haben. Dasselbe ist sehr ausgezeichnet durch die Eigenschaft, mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure sehr schwerlösliche Salze zu geben, welche auch bei Säureüberschuss nicht viel löslicher sind, daher der früher vorgeschlagene Name Barytin, während der gegenwärtige von dem spanischen Namen (*Jerva*) der Niesswurz abgeleitet ist. Das schwefelsaure Salz wird durch Kochen mit vielem Wasser gelöst, fällt aber beim Erkalten wieder nieder. Alkohol löst alle diese Salze auf. Von kohlensaurem Natron werden sie zersetzt. Das essigsaure und phosphorsaure Salze sind leicht löslich Weiter ist diese Base noch nicht untersucht.

13) Delphinin (*Delphininum*, *Delphinine*, *Delphinina*) $\overset{+}{D}e$.

Dieses, nicht mit dem gleichbenannten Fette des Delphinfettes zu verwechselnde Alkaloid wurde in den Strychnosk örnern (von *Delphinium staphisagria*) gleichzeitig von Lassaigne und Feneulle und von Brandes entdeckt, von letzterem auch in dem über Stephanskörner destillirten Wasser gefunden, obgleich es für sich nicht flüchtig ist. Brandes zog die Samen mit Wasser aus, fällte den Auszug durch Ammoniak, löste den Niederschlag in heissem Alkohol und liess das Delphinin durch Erkalten niederfallen. Auch ein unmittelbar mit heissem Weingeist bereiteter Auszug der Samen lässt beim Erkalten Delphinin fallen, welches dann durch Auflösen in verdünnter Säure u. s. w. gereinigt wird. — Lassaigne und Feneulle behandelten die zerstossenen Samen theils mit kochendem Wasser, theils mit verdünnter Schwefelsäure; im ersteren Falle fällten sie durch Magnesia, im zweiten durch Kali oder Ammoniak. Aus dem Niederschlage zogen sie das Delphinin mit Alkohol aus. — O. Henry stellt es ganz nach der beim Veratrin angegebenen Methode dar. — Berzelius zieht die Samen mit schwefelsaurem Wasser aus, fällt den Auszug durch Magnesia, zieht den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Alkohol aus, löst das so gewonnene Delphinin wieder in verdünnter Säure, behandelt die Lösung mit Thierkohle und fällt durch Ammoniak — Couerbe befolgt hier dasselbe Verfahren wie beim Veratrin; auch hier fällt Salpetersäure aus der schwefelsauren Lösung des alkoholischen

Extractes eine schwarze Masse, welche man 24 Stunden absetzen lässt und dann abfiltrirt. Aus der Lösung wird das Delphinin durch Kali gefällt, gewaschen, getrocknet, in Alkohol gelöst und durch Abdampfen der filtrirten Lösung isolirt. Obgleich es so schon reiner ist, als das nach den früheren Methoden erhaltene, enthält es nach Couerbe doch noch einen anderen, Säuren nicht neutralisirenden Stoff, das Staphisagrin oder Staphisain*) welches in Aether unlöslich ist. Man löst daher das Delphinin in Aether auf.

Das nach den früheren Methoden erhaltene Delphinin bildet einen gelatinösen Niederschlag, welcher beim Trocknen zu einem weissen Pulver zerfällt, unangenehm bitter schmeckt, schwach alkalisch reagirt, in der Hitze leicht unter ähnlichem Geruche wie Chinin schmilzt. Auch das nach Couerbe dargestellte Delphinin krystallisirt nicht und ist im Pulver weiss, in Masse gelblich und harzig; es schmeckt sehr brennend und schmilzt bei 120°; in stärkerer Hitze wird es zersetzt, Im Wasser löst sich das Delphinin kaum aber gut in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Aus der alkoholischen Lösung wird es beim Verdampfen als krystallinisches Pulver erhalten. Das Delphinin wird von Chlor in der Hitze (bei 150°) unter Säureentwickelung grün und dunkelbraun gefärbt; es giebt dann mit Alkohol und Aether gelbe und rothe Lösungen und ist auf eine noch nicht gehörig ermittelte Weise zersetzt. Verdünnte Säuren lösen das Delphinin und sättigen sich damit, geben aber keine krystallisirbaren Salze; concentrirte Salpetersäure färbt nach Henry das Delphinin rothgelb — nach Couerbe wirkt sie zuerst auflösend und dann bildet sich wahrscheinlich Pikrinsalpetersäure oder ein ähnliches Produkt; concentrirte Schwefelsäure bewirkt allmählig Zersetzung und röthliche, bräunliche bis schwärzliche Färbung. Die Lösungen des Delphinins werden von Gallustinctur gefällt.

Das Delphinin besteht nach Couerbe aus 76,7 C, 8,9 H, 5,9 N, 7,5 O $= C_{72} H_{58} N_2 O_{12}$, Atomgewicht 2647,982. Henry fand 77,5 C, 8,8 H, 5,6 N, 8,1 O. Die Salze des Delphinins sind bitter-scharf schmeckende, gummiartige, zum Theil, wie das salpetersaure und salzsaure Salz, deliquescirende Massen, welche noch nicht genau untersucht sind.

---

*) Dieses Staphisagrin, welches vom Aether ungelöst zurückgelassen wird, und wahrscheinlich ein unreines Delphinin ist, hat schwach gelbe Farbe, krystallisirt nicht, schmilzt bei 200°, schmeckt sehr scharf, löst sich fast gar nicht in Wasser, gut in Alkohol, nicht in Aether, verhält sich gegen Chlor und Salpetersäure wie das Delphinin, wird von Säuren aufgelöst, aber ohne sie zu sättigen; es besteht aus 73,6 C, 8,7 H, 5,8 N, 11,9 O; woraus ohne alle Controle die Formel $C_{16} H_{23} N_1 O_2$ berechnet worden ist.

Anm. des Uebers.

14) Colchicin (*Colchicinum*, *Colchicine*, *Colchicina*) $\overset{+}{\text{Co}}$.

[Pelletier und Caventou kannten dieses in den Samen, frischen Blumen und Wurzeln von *Colchicum autumnale* enthaltene Alkaloid, hielten es aber für Veratrin. Schon Buchner machte auf die Verschiedenheit aufmerksam. Indessen wurde erst vor nicht langer Zeit von Geiger und Hess die Eigenthümlichkeit des Alkaloids festgestellt. Man stellt es durch Digestion des zur Darstellung gewählten Pflanzentheils mit schwefelsäurehaltigem Alkohol dar, entfernt die überschüssige Säure durch Kalkhydrat, filtrirt und destillirt den Alkohol ab. Den Rückstand mengt man mit kohlensaurem Kali im Ueberschuss, presst das entstandene Magma mehrmals zwischen Fliesspapier aus, trocknet es, zieht mit absolutem Alkohol aus, behandelt die Lösung mit Thierkohle und dampft bei gelinder Wärme ab. Durch Wiederauflösen in Alkohol und wiederholte Behandlung mit Kohle, oder durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure, Fällen mit Kalihydrat im Ueberschuss und Ausziehen des Niederschlages mit Aether reinigt man das Colchicin vollends. Wegen der ausserordentlichen Löslichkeit des Colchicins in Wasser hat man bei Fällung desselben aus wässerigen Lösungen leicht Verluste.

Das Colchicin ist vom Veratrin sehr bestimmt dadurch unterschieden, dass es aus seiner mit etwas Wasser versetzten alkoholischen Lösung in farblosen, prismatischen Nadeln krystallisirt, auch mit mehreren Säuren krystallisirbare Salze giebt. Es schmeckt bitter und kratzend, riecht nicht, reizt auch nicht zum Niesen. Es löst sich in Wasser und die Lösung reagirt schwach alkalisch — auch in Alkohol und Aether ist es löslich. In der Hitze schmilzt es, lässt sich aber durchaus nicht verflüchtigen. Von concentrirter Salpetersäure wird es dunkelviolett oder blau, später grün und endlich gelb; von concentrirter Schwefelsäure wird es nur gelbbraun gefällt. Die Lösung wird von Galläpfelinfusion weiss, von Platinchlorid gelb gefärbt, von Jodtinctur gebräunt. — Die Salze schmecken bitter und scharf, sind in Wasser und Alkohol löslich und ihre Lösung wird nicht von Platinchlorid, bei Verdünnung auch nicht von Alkalien gefällt. Das schwefelsaure Salz krystallisirt. — Die Zusammensetzung des Colchicins kennt man noch nicht*)].

---

*) Wahrscheinlich hat das Colchicin bedeutenden Antheil an den Wirkungen der Herbstzeitlose. Für sich wirkt es nach Merck's Versuchen purgirend, brechenerregend, überhaupt als ein ziemlich starkes scharfes Gift. Doch ist seine todtbringende Wirkung weniger energisch, als die des Veratrins. In Vergiftungsfällen würde es schwer sein, das Colchicin nachzuweisen, da man nur in der Wirkung der Salpetersäure auf das trockene Colchicin ein bestimmtes Kennzeichen hat.

Anm. des Uebers.

15) Emetin (*Emetinum, Emetine, Emetina*) Em.

Dieses Alkaloid, zuerst von Pelletier 1817 in der Wurzel von *Cephaëlis ipecacuanha* entdeckt, kommt auch in den anderen, als Ipecacuanha gebräuchlichen emetischen Wurzeln der *Psychotria emetica*, mehrerer Richardsonien und Jonidien vor, wenn auch in geringerer Menge. Es scheint in diesen Pflanzen an Gallussäure gebunden zu sein*). Pelletier stellte es zuerst so dar, dass er die durch Aether von dem nauseösen Bestandtheil befreite Wurzel durch Alkohol auszog, das alkoholische Extract in Wasser löste, von ausgeschiedenem Wachse abfiltrirte, die Lösung etwas verdunstete, die freie Säure des Rückstandes durch kohlensaure Magnesia sättigte, filtrirte und zur Trockne abdampfte. Die so erhaltene Substanz, noch jetzt als *Emétine colorée* in Frankreich officinell und vielfach als Heilmittel versucht, enthält das Emetin der Wurzel nicht vollständig und mit Farbstoff und Extractivstoff verunreinigt. — Rein erhält man nach Dumas und Pelletier das Emetin durch Kochen der wässerigen Auflösung des alkoholischen Extractes mit gebrannter Magnesia in Ueberschuss, Behandlung des mit kaltem Wasser ausgewaschenen Niederschlages mit Alkohol, Verdunsten, Wiederauflösen in verdünnter Säure, Behandeln mit Thierkohle, Fällen durch Magnesia u. s. w. — [Buchholz stellte ein unreines Emetin dar, indem er das alkoholische Extract der Wurzel mit Aether behandelte, den Rückstand in Wasser löste und zur Trockne abdampfte; eine ganz ähnliche Vorschrift giebt die frühere französische Pharmakopöe, nur dass sie die Wurzel vor Bereitung des alkoholischen Extractes mit Aether digeriren lässt. — Colmet zieht die Wurzel nur mit kochendem Wasser aus, sättigt die eingedampften Auszüge durch etwas kohlensaure Magnesia, raucht zur Trockne ab, pulverisirt den Rückstand, behandelt ihn mit Aether bis dieser nichts mehr auflöst und zieht dann das Emetin durch Alkohol aus. Auch so erhält man nur ein gefärbtes Produkt. Von Flasshoff und Buchner sind ähnliche Verfahrungsarten zu Darstellung unreinen Emetins angegeben worden. — Berzelius hat vorgeschlagen auch hier mit verdünnten Säuren zu operiren, welche neben dem Emetin auch Stärkmehl auflösen, und aus der Lösung das Emetin mit Magnesia zu fällen u. s. w. Er vermag aber nicht anzugegeben, ob dieses Verfahren, welches an Aether und Alkohol viel erspart, in Rücksicht der Ausbeute dem Pelletier'schen gleichkomme.]

*) Die von Brandes und Von Santen in der Caincawurzel (*Chiococca racemosa*) aufgefundene bittere, brechenerregende Substanz wird von Gerson und Julius für Emetin, von Berzelius für Caincasäure gehalten. S. Chiococcin. Anm. des Uebers.

Das Emetin ist selten ganz weiss und färbt sich an der Luft noch mehr; es riecht nicht, schmeckt schwach bitterlich, reagirt schwach alkalisch; schmilzt schon unter 50°, ist aber nicht flüchtig. Es löst sich kaum in kaltem, besser in heissem Wasser, gut in Alkohol, fast gar nicht in Aether und Oelen. Von concentrirter Salpetersäure wird es in Oxalsäure und eine gelbe, bitter harzige Substanz zersetzt. Verdünnte Säuren werden durch Emetin vollständig neutralisirt, aber die Salze krystallisiren nicht. Reine Emetinlösungen werden von basisch essigsaurem Blei und Oxalsäure nicht gefällt, von Galläpfeltinctur aber weiss niedergeschlagen, von Alkalien nur bei einiger Concentration zersetzt. Auch Chlorplatin und Chlorgoldnatrium bewirken Niederschläge. — Reines Emetin besteht aus 64,57 C, 7,77 H, 4,3 N, 22,95 O, was der Formel $C_{37}H_{44}N_2O_{10}$ entsprechen würde, die aber noch durch Untersuchung von Salzen festzustellen ist.

Das unreine Emetin ist mehr oder minder braun, schmeckt bitterer und stärker als reines Emetin, löst sich leichter in Wasser, zerfliesst an feuchter Luft, bläht sich in der Hitze auf, ehe es sich zersetzt. Es wird von Salpetersäure mit rother Farbe aufgelöst. Seine wässerige Lösung wird von basisch essigsaurem Blei, wegen der begleitenden Stoffe, gefällt, auch von Jodtinctur roth niedergeschlagen.*)

16) Corydalin *(Corydalinum, Corydaline, Corydalina)* Cr.

Das Corydalin ist in der Wurzel von *Corydalis bulbosa* durch Wackenroder entdeckt und später von demselben auch in der Wurzel der *Corydalis fabacea* (*rad. Aristolochiae fabaceae*) gefunden worden. Es sind zu Darstellung desselben 2 Methoden angegeben worden. Nach Wackenroder mace-

*) Das Emetin besitzt die brechenerregende Eigenschaft der Ipecacuanha in hohem Grade, ist daher zwar bequemer, aber auch vorsichtiger anzuwenden. Schon nach $\frac{1}{10}$ Gran reinen Emetins hat man Erbrechen folgen sehen, doch lässt sich darüber, wie bei allen Emeticis nichts Allgemeines feststellen. In Frankreich ist das Emetin officinell und zwar sowohl in reiner, als in unreiner Gestalt (*Emétine colorée*). Von dem unreinen Emetin ist durchschnittlich eine dreimal stärkere Gabe nöthig, als von dem reinen. Die von Beral vorgeschlagenen *Trochisci emetici* enthalten ebenfalls unreines Emetin. Wie für alle Alkaloide, empfiehlt sich auch für das reine Emetin die trockene Form als die beste — das unreine Emetin ist aber wegen seiner Zerfliesslichkeit nicht wohl in Pulverform anwendbar. In aufgelöster Form darf man das Emetin natürlich nicht mit gerbstoffhaltigen Mitteln, Salzen u. s. w. verbinden.
Anm. des Uebers.

rirt man das Pulver der Wurzel mit Wasser, vermischt den filtrirten, sauer reagirenden Auszug mit Kali in schwachem Ueberschuss und sammelt den grauen Niederschlag. Der Wurzelrückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und der Auszug ebenfalls durch Alkali gefällt — wobei man jedoch die ersten, unreinen Portionen des Niederschlags besonders sammelt. Die getrockneten Niederschläge werden mit Alkohol ausgzogen, der Alkohol abdestillirt, die Flüssigkeit abgedampft, der Rückstand mit verdünnter Schwefels. ausgezogen und die Lösung durch ein Alkali gefällt, wobei man ebenfalls das zuerst niederfallende, sehr gefärbte Harz von dem später gefällten Corydalin sondert. Grosser Ueberschuss von Alkali vermindert die Ausbeute. — Winckler fällt den frisch ausgepressten, durch Erhitzung geklärten und filtrirten Saft der Wurzel durch Bleizucker, filtrirt, entfernt den Bleiüberschuss und fällt die abermals filtrirte Flüssigkeit durch Ammoniak. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird mit Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Thierkohle behandelt, heiss filtrirt und hingestellt. Das Corydalin scheidet sich theils beim Erkalten, theils bei Wasserzusatz als krystallinisches Pulver aus. Das Corydalin bildet auf diese Art erhalten graulichweisse, abfärbende, amorphe Massen ohne Geruch und Geschmack, welche sich mit grünlichgelber Farbe in Alkohol lösen und aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in farblosen, prismatischen Kryställchen, beim Verdunsten in Schuppen anschiessen. Es reagirt deutlich alkalisch, färbt sich an der Luft ziemlich gelb, schmilzt schon unter 100° und färbt sich dabei grünlichgelb, zersetzt sich in grösserer Hitze wie andere Alkaloide. In Aether löst es sich leicht mit grüngelber Farbe. In Wasser löst es sich wenig, damit gekocht schmilzt es zu Tropfen, welche in die Höhe steigen. Alkalien lösen das Corydalin leicht, daher man bei Fällung der Lösungen desselben keinen grossen Ueberschuss von Alkali anwenden darf. Sulfosinapisin wird vom Corydalin gelb gefärbt. Salpetersäure färbt das Corydalin, selbst in ziemlich verdünnten Lösungen, roth. Galläpfeltinctur fällt die Corydalin'ösungen vollständig.

[Nach einer Analyse von Döbereiner jun. besteht das Corydalin aus 63,0 C, 6,8 H, 4,3 N, 25,8 O]. Die Salze des Corydalins sind sehr bitter. Das salzsaure und essigsaure Salz krystallisiren, die Lösung des ersteren giebt mit Sublimat einen Niederschlag, welcher ein Doppelsalz ist. Durch Digestion mit überschüssiger Schwefelsäure erhält man ein krystallisirbares, schwerlösliches Salz; versetzt man aber alkoholische Corydalinlösung mit wenig Schwefelsäure und verdunstet, so erscheint nach dem Anschiessen des vorigen Salzes noch ein grünlichgelbes, gummiges, nicht krystallisirbares, in Wasser leicht lösliches.

16) Chelidonin (*Chelidoninum*, *Chelidonine*, *Chelidonina*) Che.

[Nachdem Godefroy's Angabe, dass das *Chelidonium majus* ein fixes Alkaloid enthalte, durch Meyer wiederlegt schien, fand neuerdings Polex in der Wurzel dieser Pflanze zwei krystallisirbare, nicht flüchtige Substanzen, von denen die eine, das Chelidonin, ein wahres Alkaloid ist. Man erschöpft die im Frühjahre mit gehöriger Vorsicht (damit sie nicht verbluten), gesammelten Wurzeln durch Auskochen mit Weingeist, setzt den Auszügen Wasser zu, destillirt den Alkohol ab, filtrirt, um das ausgeschiedene Harz zu trennen, und fällt durch kohlensaures Natron. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wird durch kochenden Weingeist von 84° erschöpft. Beim Erkalten der Lösung und weiterhin beim Verdunsten krystallisirt das Chelidonin, welches man durch Abwaschen mit Weingeist und öfteres Umkrystallisiren reinigt. Aus den Mutterlaugen krystallisirt beim Abdampfen neben etwas Chelidonin der andere, rothgefärbte Stoff (*Pyrrhopin*). Man trennt die Krystalle beider Stoffe durch Auslesen und reinigt sie durch Umkrystallisiren. Das reine Chelidonin bildet farblose, durchsichtige, tafelförmige oder cubische Krystalle, welche scharf, nicht bitter schmecken, in der Hitze leicht schmelzen und unter Entbindung ammoniakalischer Produkte sich zersetzen. Es löst sich schwer in Alkohol und Aether, krystallisirt daher beim Erkalten der alkoholischen Lösungen fast ganz heraus. Die Lösungen reagiren alkalisch. Auch von Oelen wird es in der Wärme gelöst. Von concentrirter Schwefelsäure wird es unter Schwärzung, von concentrirter Salpetersäure unter Gelbfärbung zersetzt. In verdünnten Säuren löst es sich auf, am leichtesten in Phosphorsäure, ziemlich schwer in Essigsäure. Die Salze sind farblos, krystallisirbar und schmecken bitter. Die neutralen Auflösungen der Chelidoninsalze werden von Alkalien weiss, von Gallustinctur und basisch essigsaurem Blei ebenfalls weiss, von Jodtinctur kermesfarbig, von chromsaurem Kali gelb, von Chlorgold dunkelrothgelb gefällt.

18) Curarin (*Curarinum*, *Courarine*, *Curarina*) Cu.

Dieses Alkaloid wurde in einem südamerikanischen Pfeilgifte (*Curara* oder *Urari*, s. in der letzten Abtheilung) von Boussingault und Roulin entdeckt. Aus dem alkoholischen Extracte dieser Masse stellten die Entdecker das Alkaloid dadurch dar, dass sie die wässerige, mit Thierkohle behandelte Lösung dieses Extracts mit Galläpfelinfusion fällten, das erhaltene unreine gerbsaure Curarin auswuschen, mit etwas Wasser zum Kochen er-

hitzten und durch zugesetzte Oxalsäurekrystalle auflösten. Die Lösung wurde mit Magnesia behandelt, der Niederschlag abfiltrirt und aus dem Abdampfungsrückstande der Flüssigkeit das Curarin durch Alkohol ausgezogen. Pelletier und Petroz ziehen das alkoholische Extract erst mit Aether aus, lösen den Rückstand in Wasser, fällen die Lösung durch Bleiessig, filtriren, entfernen den Bleiüberschuss, behandeln die Flüssigkeit mit Thierkohle, versetzen sie mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, um die Essigsäure auszutreiben, verjagen den Alkohol, fällen dann durch Barythydrat, entfernen den Barytüberschuss durch Kohlensäure und verdunsten die filtrirte Flüssigkeit. Der Rückstand ist höchstwahrscheinlich durch schwefelweinsauren Baryt (in Folge des beschriebenen Verfahrens gebildet) verunreinigt. Das Curarin bildet eine nicht krystallisirbare, hornartige, zerfliessliche, sehr bittre, deutlich alkalisch reagirende Masse, welche sich in der Hitze zersetzt, wahrscheinlich aber zum Theil verflüchtigt. In Wasser und Alkohol ist es äusserst leicht löslich, aber nicht in Aether und Terpentinöl. Mit Säuren giebt es neutrale, bitter schmeckende, unkrystallisirbare Salze, aus deren Lösungen es durch kein anderes Reagens, als durch Gerbsäure gefällt werden kann. — Es wirkt als heftiges Gift.

19) Menispermin (*Menisperminum*, *Menispermine*, *Menispermina*) $\overset{+}{\text{Me}}$.

Das Menispermin ist nebst einigen anderen Stoffen nur in den Schalen der Samen von *Menispermum cocculus* (Kokkelskörner), nicht in den Kernen enthalten. Pelletier und Couerbe zogen das im Papinschen Digestor bereitete alkoholische Extract dieser Schalen mit kaltem Wasser aus (welches eine nicht weiter untersuchte freie Säure aufnimmt) und dann mit warmem, etwas angesäuertem Wasser. Die Lösung giebt mit Alkalien einen dunkelgefärbten Niederschlag, welcher in sehr verdünnter Essigsäure mit Zurücklassung einer schwarzen Substanz gelöst wird. Die essigsaure Lösung giebt mit Alkalien einen flockigen, körnig werdenden Niederschlag. Aus diesem zieht kalter Alkohol eine gelbe, basische Substanz aus*); aus dem Rückstande nimmt Aether das Menispermin auf und lässt einen anderen Stoff, das Paramenispermin, in schleimiger Gestalt zurück. — Man kann diese Substanzen auch aus dem alkoholischen Extracte der ganzen Körner erhalten,

*) Diese gelbe Substanz, welche sich weder entfärben, noch krystallisiren liess, ist vielleicht ein unreines Menispermin.
Anm. der Uebers.

wenn man aus diesem erst durch reines kochendes Wasser das Pikrotoxin auszieht, ehe man die Behandlung mit saurem Wasser eintreten lässt.

Das Menispermin krystallisirt in weissen, undurchsichtigen, vierseitigen, zugespitzten Prismen ohne Geschmack und wahrscheinlich von alkalischer Reaction. Bei 120° schmilzt es, in höherer Temperatur wird es zersetzt, (d. h. es verschwindet unter Zurücklassung von etwas Kohle). Es löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether. Concentrirte Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure wirken in der Kälte wenig ein, in der Hitze wirken sie ohne besonders zu erwähnende Erscheinungen zersetzend Verdünnte Säuren werden von dem Menispermin gesättigt und die Lösung wird von Alkalien gefällt. Das schwefelsaure Salz soll in feinen Prismen krystallisiren, alkalisch reagiren, bei 150° schmelzen, in höherer Temperatur sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zersetzen. Das Menispermin besteht aus 71,8 C, 8,0 N, 9,6 H, 10,6 O = $C_{18}H_{24}N_2O_2$, Atomgewicht 1902,682. Aus der Analyse des schwefelsauren (nach Ansicht der Entdecker basischen) Salzes, welches 78 p. C. Menispermin, 15 Wasser, 7 Schwefelsäure enthält, folgt ein 3mal grösseres Atomgewicht.

Das oben erwähnte Paramenispermin handeln wir gleich hier mit ab, obgleich es Säuren nicht sättigt. Es bildet rhombische, 4seitige Prismen, schmilzt bei 250°, ist flüchtig und sublimirt in weissen Flocken, löst sich nicht in Wasser, wenig in Aether, am besten in absolutem Alkohol, auch in verdünnten Säuren, jedoch ohne sie zu sättigen. Es ist von gleicher Zusammensetzung mit dem Menispermin.

20) Solanin (*Solaninum*, *Solanine*, *Solanina*) $\overset{+}{So}$.

[Desfosses entdeckte das Solanin zuerst in den Beeren des *Solanum nigrum* und stellte es daraus dar durch einfache Fällung des ausgepressten Saftes mit Ammoniak und Ausziehen des gewaschenen und getrockneten Niederschlags mit Alkohol. Man erhält so das Solanin beim Abdampfen als weisses Pulver. Es ist noch nicht ganz rein; bei Anwendung unreifer Beeren fällt ein grüner Farbstoff mit nieder, der sich schwer abscheiden lässt. — Aus der Stengeln von *Solanum Dulcamara* (dessen Blätter und Beeren ebenfalls Solanin enthalten) stellte Henry später das Solanin auf dieselbe Weise dar, wie er das Delphinin bereitete (s d.). — Otto hat das Solanin in den Knollen und Blättern der Kartoffeln nachgewiesen, wo es aber in äusserst geringer, kaum isolirbarer Menge vorkommt (daher sich denn auch erwiess, dass Spazier's Kartoffelsolanin, durch Fällung des ausgepressten Kartoffelsafts mit Ammoniak erhalten, fast nur aus phosphorsauren Salzen, anderen fremden Stoffen und etwa 1 p. C. Solanin bestand). Dagegen ist es reichlich in den Keimen (namentlich den kleineren) der Kar-

toffeln vorhanden — wenn auch nicht in immer gleicher Menge. Otto stellte es aus diesen Keimen folgendermassen dar: Er zerstampfte die frischen Keime zu einem Brei, behandelte sie in einem kupfernen Kessel mehrere Stunden lang bei fast 100° mit schwefelsäurehaltigem Wasser, presste die fast erkaltete Masse aus, liess die Flüssigkeit 12 Stunden absetzen, decantirte dann und seihte den Rest durch. Die Flüssigkeit wurde mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, die vom Bleiüberschusse durch etwas Schwefelsäure befreite Flüssigkeit erhitzt, mit Kalkmilch in Ueberschuss versetzt und ruhig hingestellt. Nach 12 Stunden wurde der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, gepulvert und mit dem 10fachen Gewichte kochenden Alkohols behandelt. Die Flüssigkeit wurde noch heiss filtrirt und erstarrte beim Erkalten zu einem Brei von feinen Nadeln. Es war daher nöthig, durch eine Vorrichtung den Trichter während der Filtration zu erwärmen und durch Bedeckung die Verdampfung des Alkohols zu verhindern, damit die Ausscheidung nicht zu zeitig beginne. Dabei erhält man nur durch die letzten Auskochungen ganz reines Solanin, zuerst wird ein unreines, nicht krystallisirbares gewonnen. Es ist Otto sogar mehrmals begegnet, dass er aus Kartoffelkeimen nur ein solches unkrystallisirbares, beim Trocknen hornartig werdendes Solanin erhielt, welches auch durch Wiederauflösung in Schwefelsäure, Fällung mit essigsaurem Blei, Filtriren, Entfernen des Bleiüberschusses und Fällen mit Kali nicht in krystallisirbarer Gestalt erhalten werden konnte, obgleich es sonst alle Eigenschaften des reinen Solanins zeigte. Ob diess von einer fremden, vielleicht durch vorläufige Behandlung des Kalkniederschlages mit Aether zu beseitigenden Substanz abhängt, oder davon, dass in den Kartoffelkeimen zwei verschiedene, sich wie Chinin und Cinchonin verhaltende Alkaloide vorkommen, ist nicht entschieden. Das reine Solanin bildet feine und kurze Nadeln, welche etwas über 100° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen, weiterhin sich zersetzen, schwach alkalisch (nur auf geröthetes Lakmus) reagiren, sich in kaltem Wasser gar nicht, in heissem Wasser (5000—8000 Th.) und Aether (4000 Th.) sehr schwer, in kaltem Alkohol von 0,839 (500 Th.) und namentlich in kochendem Alkohol (125 Th.) besser lösen. Joddämpfe absorbirt es und giebt damit eine in Wasser lösliche braune Verbindung, daher es auch in seinen Lösungen selbst bei grosser Verdünnung durch Jodlösung, welche eine braune Färbung erzeugt, nachgewiesen werden kann. Von Säuren wird es aufgelöst.

Das Solanin besteht nach Blanchet aus 62,2 C, 8,9 H, 1,6 N, 27,4 O, ist also $= C_{84} H_{146} N_2 O_{28}$ und hat das, durch Sättigung mit Salzsäuregas bestätigte, grosse Atomgewicht = 10308,67.

Die widerlich kratzend schmeckenden Salze des Solanins bilden meist gummiartige Massen; das oxalsaure Salz bildet blätterige Krystalle, das phosphor-

saure Salz ist krystallinisch, sehr schwerlöslich; auch das schwefelsaure zeigt zuweilen Spuren von Krystallisation und scheint durch heisses Wasser in ein basisches und ein saures Salz zersetzt zu werden. Das salzsaure und essigsaure Salz sind aber gummiartig. — Die Lösungen der Solaninsalze werden von Jodtinctur gebräunt, von ätzenden und kohlensauren Alkalien weiss, krystallinisch gefällt, desgleichen von oxalsaurem Kali und von phosphorsaurem Natron. Galläpfelinfusion giebt selbst bei grosser Verdünnung einen weissen, flockigen, salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniak einen bläulichgrünen Niederschlag. Silber- und Goldlösungen werden reducirt, aber Chlorplatin nicht verändert. Auch Sublimat, chromsaures Kali, Jodkalium, Blutlaugensalz geben, zum Theil erst nach einiger Zeit, Niederschläge*)].

---

*) Nach Versuchen an Thieren wirkt das Solanin giftig und zwar zunächst emetisch — ohne jedoch örtliche Entzündung zu veranlassen; später narkotisch. Doch hat sich letztere Wirkung nicht durchgängig bestätigt. Es ist kein Zweifel, dass die giftigen Theile der Solanumarten dem Solanin ihre Wirkung verdanken. Das Vorkommen des Solanins in den Kartoffelkeimen ist wichtig und Otto hat namentlich nachgewiesen, dass bei Bereitung von Branntwein aus gekeimten Kartoffeln die Schlempe (nicht der Branntwein selbst, da das Solanin nicht flüchtig ist) giftige Eigenschaften erhält und dem Viehe, das damit gefüttert wird, schadet. Man muss daher durchaus die Keime entfernen, ehe man aus solchen Kartoffeln Branntwein bereitet. Die kürzeren Keime (von 1—2 Zoll Länge) enthalten das meiste Solanin — Otto erhielt aus 50 Pf. ein Loth, Winkler aus 2 Pf. 20 Gran — je länger die Keime werden, desto geringer wird der Solaningehalt. In den längsten fand Winkler gar keins mehr. Die Kartoffeln selbst enthalten stets nur eine so unbedeutende Menge Solanin, dass sie sich nicht wohl isoliren — aber doch nach Otto bei Befolgung des für die Keime angegebenen Verfahrens, wenigstens durch Reagentien nachweisen lässt. Winkler fand keines, auch Michaelis vermochte in einer vermeintlich schädlichen rothen Kartoffelart kein Solanin zu entdecken, weder im reifen, noch im unreifen Zustande. Wenn er den Saft dieser Kartoffeln aufkochte, durch Eiweiss klärte, abdampfte, das Extract in Wasser löste, die filtrirte Lösung mit Kalkmilch schüttelte, den Niederschlag mit Alkohol auszog und den durch Verdampfung des Alkohols erhaltenen Rückstand in Schwefelsäure löste, erhielt er allerdings eine Flüssigkeit, welche von Jodtinctur gebräunt wurde. Diese Reaction schreibt er aber nicht dem Solanin, sondern einer durch die Verseifung mittels Kalk aus dem Fette, welches die Kartoffeln enthalten, entstandenen Fettsäure zu; wenn er nämlich aus dem beim Kochen des Kartoffelsaftes mit Eiweiss entstandenen Coagulum das Fett auszog, dieses in Ammoniak löste, durch Kalkmilch fällte, den Niederschlag darauf behandelte, wie vorhin, erhielt er dieselbe Reaction. Nun behandelte aber Otto den Kartoffelsaft, in dem er das

21) Aconitin (*Aconitinum*, *Aconitine*, *Aconitina*) Ac.

[Das Aconitin scheint in den Blättern der meisten blaublühenden Aconite vorzukommen. Bestimmt nachgewiesen wurde es zuerst von Hesse in *Acon. Napellus*. Man kann es aus dem frisch ausgepressten und aufgekochten Safte oder der wässerigen Lösung des frisch bereiteten Extracts dadurch gewinnen, dass man mit Kalkhydrat umschüttelt, dann kohlensaures Kali zusetzt und nun durch Schütteln des Gemenges mit Aether das Aconitin auszieht. Häufiger wird es aus dem trockenen Kraute bereitet. Hesse verfährt dabei folgendermassen: Man zieht das getrocknete und gepulverte Kraut mit Alkohol aus, wozu sich ein sogenannter Verdrängungsapparat (s. Extracte) eignet, reibt die Tincturen mit Kalkhydrat zusammen, filtrirt, setzt etwas Schwefelsäure zu, filtrirt wieder, destillirt den Alkohol ab, setzt etwas Wasser zu, lässt den Alkohol vollends verdunsten und nun die Flüssigkeit ruhig absetzen. Die klare decantirte Flüssigkeit wird durch kohlensaures Kali gefällt, der Niederschlag öfteres zwischen Löschpapier ausgepresst, dann getrocknet und mit absolutem Alkohol ausgezogen; die Lösung wird mit Thierkohle behandelt, mit etwas Wasser versetzt und hingestellt. Ist das anschiessende Aconitin noch nicht weiss, so löst man es wieder in Schwefelsäure, fällt durch Kalkhydrat, zieht den Niederschlag mit Aether aus und lässt das durch Verdunstung des Aethers erhaltene Aconitin noch einmal aus Alkohol krystallisiren. — Turnbull bereitet sich durch 7tägige Digestion des trockenen Krautes mit 2 Theilen Alkohol bei gelinder Wärme, Filtriren und Abdampfen bei mässiger Wärme ein Extract, welches er entweder mit Ammoniak in Uebèrschuss versetzt und dann mit kochendem Alkohol oder Aether das Aconitin auszieht (oder auch durch Behandlung mit Wasser das Aconitin allein ungelöst zurücklässt) — oder er erschöpft das Extract ohne Ammoniakzusatz mit kaltem Wasser, decantirt, filtrirt, fällt durch Ammoniak, wäscht das niedergefallene Aconitin mit Wasser und lässt es aus Alkohol krystalli-

---

Solanin nachwies, gerade ebenso, wie Michaelis, so dass hiernach entweder auch Otto sich getäuscht hat, oder Michaelis am Ende doch Solaninspuren vor sich gehabt hat. Jedenfalls kommt das Solanin in keiner solchen Menge in den Kartoffelknollen selbst vor, dass etwaige schädliche Wirkungen von Kartoffeln (ohne Keime) demselben zugeschrieben werden können. — Zu Nachweisnng des Solanins wird jedenfalls das Verfahren von Otto und die Prüfung mit Jod dienen müssen, obgleich nach den Bemerkungen von Michaelis die Sicherheit dieser Reaction erst durch neue Versuche über allen Zweifel erhoben werden muss. Anm. des Uebers.

siren. — Berthemot kocht das getrocknete Kraut in einem passenden Apparate mit Aether (später wendete er Alkohol an) aus, bis dieser sich nicht mehr färbt, destillirt von den vereinigten Flüssigkeiten den Aether ab, rührt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure an, filtrirt das ausgeschiedene Harz ab, versetzt die etwas concentrirte Flüssigkeit mit Kalkmilch im Ueberschuss, presst den Niederschlag ab, zieht ihn mit Alkohol aus, dampft die filtrirte Tinctur ab und reinigt das erhaltene Aconitin durch Auflösen in verdünnter Säure, Behandeln mit Thierkohle, Fällen mit Ammoniak und Abwaschen mit kaltem Wasser. Man erhält so ein nicht krystallisirtes Aconitinhydrat, welches beim Trocknen sein Wasser verliert.

Das Aconitin ist meist eine amorphe, durchscheinende, farblose Masse, selten krystallisirt es körnig. Es ist ohne Geruch und von einem scharfbitteren, stechenden Geschmack. Es ist leicht schmelzbar und zersetzbar, aber nicht flüchtig, reagirt alkalisch, löst sich in 50 Theilen kochendem, 150 Th. kaltem Wasser und sehr gut in Alkohol und Aether. Ins Auge gebracht, bewirkt es vorübergehende Pupillenerweiterung. Von Salpetersäure wird es gelöst, desgleichen von concentrirter Schwefelsäure, aber mit anfangs gelber, später amaranthrother Farbe. Die wässerige Lösung wird gefällt: durch Platinchlorid gar nicht, durch Goldchlorid gelb, krystallinisch werdend, durch Jodtinctur rothbraun, durch Galläpfelinfusion weiss.

Das Aconitin neutralisirt die Säuren und bildet nicht krystallisirbare, in Wasser und Alkohol lösliche, schwach und bitter schmeckende Salze, welche aber nicht untersucht sind*)].

22) Atropin (*Atropinum*, *Atropine*, *Atropina*) $\overset{+}{A}t$.

[Als Geiger und Hesse im Schierling das weiter unten zu beschreibende Coniin entdeckt hatten, glaubte Brandes durch eine gleiche Behandlung (nämlich Destillation des wässerigen Decocts mit Kalkhydrat) auch in der *Belladonna* und dem *Hyoscyamus* ähnliche flüchtige und ölige Alkoloide entdeckt zu haben und Bley trat bald darauf mit einer ähnlichen Entdeckung für *Datura Stramonium* auf. Sie beschrieben diese 3 neuen Alkaloide ziemlich genau. Indessen zeigte sich, dass Andere auf die angegebene Art nicht

*) Dass das Aconitin die narkotischen Wirkungen des Aconits bedingt, ist ausser Zweifel; doch hängt die Schärfe des frischen Aconitsaftes nach Geiger von einem anderen flüchtigen Scharfstoffe ab. Das Aconitin, namentlich nach der Turnbull'schen ersten Methode dargestellt, also in einer nicht ganz reinen Form (etwa der *Emétine colorée* entsprechend) ist neuerdings der Gegenstand vieler Versuche und Anpreisungen geworden, namentlich von England aus. Anm. d. Uebers.

zu gleichen Resultaten kamen, und Geiger und Hesse stellten endlich krystallinische, keineswegs in dem von Brandes und Bley angegebenen Grade flüchtige und mit ganz anderen Eigenschaften begabte Alkaloide aus der Belladonna, dem Hyoscyamus und dem Stechapfel dar*), indem sie nachwiesen, dass diese Alkaloide sich in Berührung mit Alkalien und alkalischen Erden (selbst Bleioxyd) in der Wärme zersetzen, also durch Destillation der Pflanzen mit Kalkhydrat gar nicht dargestellt werden können. Brandes nahm hierauf selbst die von ihm über Atropin und Hyoscyamin veröffentlichten Thatsachen zurück. Bley that diess zwar in Bezug auf *Daturin* nicht geradezu, doch gilt hier jedenfalls dasselbe. Wahrscheinlich hat das Ammoniak, welches sich bei Zersetzung dieser Alkaloide bildet, in Verbindung mit anderen Zersetzungsproducten und Weinöl, welches entweder im angewendeten Aether enthalten, oder im Laufe der Arbeit gebildet war — zu der Täuschung Veranlassung gegeben. Die beobachtete giftige Wirkung auf kleine Vögel kann sehr gut von Ammoniak herrühren und der salzige Geschmack der Salze dieser sogenannten Alkaloide erweckt den Verdacht, dass dieselben, trotz ihrer Löslichkeit in Aether nur durch andere Stoffe sehr verlarvte Ammoniaksalze waren. Diese falschen öligen Alkaloide zeigen auch keine erweiternde Wirkung auf die Pupille, während diese Wirkung für wahres Aconitin, Atropin, Daturin und Hyoscyamin characteristisch ist. — Das erste dieser vier durch Geiger und Hesse in ihrer wahren Gestalt erkannten Alkaloide, das Aconitin, ist bereits oben beschrieben. Das Atropin, welches hier folgt, war bereits einige Zeit früher von Mein wirklich dargestellt worden, ohne dass man diess sehr beachtet hätte. — Das Atropin kommt, an Aepfelsäure (?) gebunden, vor in den Blättern und in der Wurzel der Belladonna, und man kann es sowohl aus der Wurzel selbst, als aus dem käuflichen Belladonnaextracte bereiten; für ersteren Zweck scheint die ursprünglich von Mein angegebene, aber von Geiger und Hesse verbesserte Methode die beste zu sein, für den zweiten die Methoden, welche Geiger und Hesse selbst angegeben haben. Bei der Darstellung des Atropins ist zu berücksichtigen, dass dasselbe in der Hitze von allen Alkalien und Erden (mit Ausnahme der Alaunerde und des Ammoniaks) zersetzt wird, dass diess bei Anwendung fixer ätzender Alkalien selbst in der Kälte geschieht, dass auch Thierkohle allmählig zersetzend einwirkt und dass sich concentrirte wässerige Lösungen der Atropinsalze in der Wärme sehr bald verändern.

Aus dem Belladonnaextracte kann man das Atropin nach einer der folgenden Methoden von Geiger und Hesse darstellen. Man behandelt das Extract mit Wasser, versetzt das Filtrat mit Aetznatron in Ueberschuss, schüttelt

*) Bei welcher Gelegenheit auch das oben beschriebene Aconitin entdeckt wurde. Anm. d. Uebers.

sogleich mehrmals mit Aether, und lässt den abgesonderten Aether verdunsten — wobei Atropin zurück bleibt, dessen letztere Portionen noch sehr unrein sind. Die mit Aether behandelte Flüssigkeit vermischt man mit Aetherweingeist, zieht den Aether ab, versetzt mit Schwefelsäure, zieht dann den Weingeist ab und behandelt den Rückstand wieder mit Aetznatron und Aether; wodurch man eine zweite, aber an der Luft nicht völlig austrocknende Portion Atropin erhält. Sämmtliches Atropin (aus 2 Pf. Extract 125 Gran) wird durch verdünnte Schwefelsäure neutralisirt, mit einem kleinen Säureüberschusse versetzt, vorsichtig und kurze Zeit mit wenig Thierkohle behandelt, filtrirt, durch Aetznatron gefällt. Den Niederschlag wäscht man wiederholt mit wenig Wasser, bis er hart und pulvrig wird, bringt ihn dann sammt dem, was sich aus Mutterlauge und Waschwässern in der Ruhe absetzt, auf ein Filter, wo man ihn nochmals auswäscht, worauf man ihn gelinde presst und trocknet. Er beträgt nach circa 35 Gran auf 2 Pf. Extract. — Man kann auch das Extract mit kohlensaurem Kali im Ueberschuss versetzen, die Mischung wiederholt mit Aetherweingeist behandeln, die Auszüge mit etwas Schwefelsäure in Ueberschuss versetzen, das abgeschiedene Chlorophyll abfiltriren, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt sättigen, filtriren, abdampfen, den Rückstand in wenig Wasser lösen, mit etwas nasser Thierkohle schütteln und mit kohlensaurem Kali fällen. Das gefällte Atropin wird in Schwefelsäure gelöst, wieder mit etwas Kohle behandelt, durch kohlensaures Kali gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Kochsalz gesättigt und der sich nach oben begebende Absatz ebenfalls abgeschieden. Beide stellen ziemlich reines Atropin dar. — Man kann endlich das Extract in Wasser lösen, mit Kalkhydrat versetzen, mit Aetherweingeist behandeln und mit dem Auszuge weiter verfahren, wie vorhin. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist reinigt man das Atropin noch mehr. — Brandes hat gezeigt, dass man Alaunerdehydrat auch zu Darstellung des Atropins benutzen könne, doch erhielt er auf diese Weise keine grosse Ausbeute; eben so wenig durch Fällung der wässerigen Extractlösung mit Schwefelsäure, Filtriren, Behandeln mit Thierkohle, Fällen die Flüssigkeit mit Kali, Behandeln des Niederschlags mit Alkohol u. s. w.]

Aus den Wurzeln erhält man das Atropin am besten nach der verbesserten Mein'schen Methode: Man extrahirt das Pulver der Wurzel (im Verdrängungsapparate) mit Alkohol von 90 p. C., schüttelt den Auszug mit Kalkhydrat ($\frac{1}{10}$ vom Gewichte der Wurzel), lässt 24 Stunden stehen, filtrirt dann die nun alkalisch reagirende Flüssigkeit ab, versetzt sie mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, filtrirt den Gyps ab, destillirt von der Flüssigkeit die Hälfte des Alkohols weg, versetzt den Rückstand mit Wasser ($\frac{1}{4}$ vom Gewichte der Wurzel), destillirt weiter und verdunstet zuletzt den Weingeist in flachen Schalen bei möglichst gelinder Wärme, indem man das

etwa Abgesetze durch Filtration absondert. Der wässerige Rückstand wird nun allmählig mit kohlensaurem Kali vermischt, bis ein graubrauner Niederschlag (ein harziger Stoff — Blauschillerstoff) niederfällt. Diesen lässt man ruhig absetzen, filtrirt dann und setzt wieder kohlensaures Kali zu, so lange noch Trübung entsteht. Nach 12—24 Stunden erstarrt die Masse von ausgeschiedenem, zum Theil krystallisirtem Atropin. Dieser zweite Zusatz von kohlensaurem Kali in so grossem Ueberschuss geschieht hauptsächlich, um dem Atropin das Auflösungswasser zu entziehen; der Zweck wird daher auch durch Kochsalz, Glaubersalz u. s. w. in gewissem Grade erreicht. Der Atropinniederschlag wird ausgepresst, getrocknet, gepulvert, mit Wasser angerührt, wieder gepresst und getrocknet und nun im 5fachen Gewichte Alkohol aufgelöst. Die Lösung wird mit etwas Kohle behandelt, filtrirt und nun entweder der Alkohol nach Zusatz von etwas Wasser (oder Kochsalzlösung) abdestillirt und der Rückstand langsam erkalten gelassen, oder die alkoholische Lösung sogleich in ihr 6—8faches Gewicht Wasser (oder Kochsalzlösung) gegossen, wobei eine milchige Trübung und nach mehreren Stunden krystallinische Ausscheidung des Atropins eintritt. Bei Anwendung von Wasser geht viel Atropin verloren, welches durch Ansäuren mit Schwefels. und Fällung durch kohlensaures Kali wieder gewonnen wird. Aus den Mutterlaugen und Waschwässern kann man noch durch Schütteln mit Aether Atropin ausziehen, welches man dann auf dieselbe Art reinigt. Geiger und Hesse erhielten so durchschnittlich aus 1 Unze Wurzel 1 Gran reines Atropin, Brandes nur etwa die Hälfte. — [Nach Richter stellt man das Atropin folgendergestalt dar: Ein kalt bereiteter wässeriger Auszug aus 8 Pf. Belladonadwurzel wird durch Versetzung mit Bierhefe und gelinde Erwärmung in Gährung versetzt, nach 3 Tagen filtrirt, zum Kochen erhitzt, wieder filtrirt, abgedampft, das Extract darauf mit einer Mischung von 8 Unzen Aetzammoniak und 4 Pf. Weingeist digerirt, wodurch neben Atropin auch Atropasäure, Blauschillerstoff, Pseudotoxin u. s. w. ausgezogen werden. Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand verdampft, wieder mit 2 Unzen Aetzammoniak versetzt und mit 1 Pf. Alkohol geschüttelt, worauf man ½ Pf. Aether zugiesst und wieder durcheinanderschüttelt. Durch den Aether wird neben den Salzen auch das Pseudotoxin abgeschieden; man lässt absetzen, decantirt die klare Flüssigkeit, zieht Aether und Weingeist ab und fällt aus dem Rückstande das Atropin mittels Ammoniak*). Dieser Niederschlag wird

*) Die ammoniakalische Mutterlauge giebt durch Erhitzung, Behandlung mit Kali, Entfärbung durch Thierkohle u. s. w. atropasaures Kali, welches man durch Schwefelsäure zersetzt (s. Atropasäure); aus der zu Entfärbung des atropasauren Kalis benutzten Kohle zieht heisser Alkohol den Blauschillerstoff (vergl. Schillerstoff) aus. Anm. d. Uebers.

unter wenig Wasser im Wasserbade geschmolzen, dadurch von Ammoniak befreit, dann mit viel Wasser erwärmt, mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, mit Thierkohle behandelt, zum Kochen erhitzt, heiss filtrirt, zur Syrupsdike abgedampft, mit Ammoniak zersetzt und abermals durch Schmelzen unter wenig Wasser von anhängendem Ammoniak befreit.]

Unreines Atropin ist mehr oder minder gefärbt und unkrystallisirbar, oft hygroskopisch und unangenehm riechend. Reines Atropin dagegen bildet zwar, durch Ammoniak gefällt, oder aus der ätherischen Lösung durch Verdunstung erhalten, auch eine amorphe Masse, krystallisirt aber aus seinen warm gesättigten Lösungen beim Erkalten in angehäuften, weissen, seidenglänzenden Prismen, zuweilen in feinen Nadeln. Es riecht nicht, schmeckt sehr bitter mit scharfem Nachgeschmack, ist schwerer als Wasser, an der Luft unveränderlich, von stark alkalischer Reaction, bei 100° schmelzbar und bei stärkerer vorsichtiger Erhitzung zum Theil unverändert flüchtig; auch lässt es sich entzünden. Bei trockner Destillation giebt es ammoniakalische Produkte. Ins Auge gebracht bewirkt es eine beträchtliche und anhaltende Erweiterung der Pupille. In kaltem Wasser löst sich das Atropin ziemlich schwer auf (nach Berzelius in 200, nach Brandes in 450, nach Geiger in 500 Theilen), dagegen in 50—60 Th. kochenden Wassers und bei fortgesetztem Kochen in noch weniger. Die Lösung schmekt bitter; bei langem Kochen mit den Wasserdämpfen ein Theil des Atropins über; alles Atropin wird aber durch lange Berührung mit Wasser, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, vorzüglich aber bei langsamem Abdampfen mit Beibehaltung seiner übrigen Eigenschaften, (namentlich einer starken alkalischen Reaction), gelb, widrig riechend, unkrystallisirbar und sehr leicht löslich in Wasser. Durch Bindung an eine Säure, Behandlung mit Kohle und Fällung durch ein Alkali wird es wieder krystallisirbar. Kalter absoluter Alkohol (nach Berzelius $1\frac{1}{2}$, nach Brandes 5, nach Geiger 8 Theile) löst das Atropin gut, kochender in jedem Verhältnisse. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt ein Theil des Atropins nicht, sondern bleibt mit etwas Alkohol verbunden gallertartig. Auch die alkoholische Lösung giebt bei langsamem Abdampfen nur ein gelbes, widrig riechendes, unkrystallisirbares Atropin; auch wenn man die Krystalle lange mit der Mutterlauge in Berührung lässt, verschwinden sie wieder. Aus einer solchen concentrirten Lösung scheidet kohlensaures Kali theils krystallisirbares Atropin, theils ein nicht näher untersuchtes öliges, alkalisch reagirendes Zersetzungsprodukt aus. Das Atropin löst sich auch gut in Aether, namentlich heissem; die letztere Lösung erstarrt beim Erkalten in verschlossenen Gefässen zu einer durchsichtigen Gallerte. Eine Auflösung von kohlensaurem Kali scheint nicht mehr als Wasser einzuwirken. Aetzammoniakflüssigkeit löst etwa $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Atropin auf; beim Verdunsten erhält man aber (nach Brandes) einen

harzigen Rückstand, welcher bei Auflösung in Wasser Flocken zurück lässt. Geiger und Hesse bemerkten jedoch selbst in der Wärme keine Zersetzung, wenn sie Atropinlösung mit Ammoniak versetzten. Fixe Alkalien, zu einer Atropinlösung gesetzt, bewirken, in der Kälte langsam, in der Wärme schneller, Ammoniakentwickelung und Ausscheidung eines harzigen Stoffes, welcher in Alkohol löslich ist und balsamartig riecht. Aehnliches tritt ein, wenn man trocknes Atropin mit Kalilösung übergiesst. Kalkhydrat, Magnesia, Bleioxyd bewirken zwar nicht in der Kälte, aber doch in höherer Temperatur nach Brandes ebenfalls Zersetzung des Atropins, dagegen nicht Alaunerdehydrat. — Durch Behandlung mit Thierkohle wird das Atropin allmählig vollkommen zerstört. Chlorgas giebt mit Atropin eine gelbe Flüssigkeit, welche in Wasser löslich und grösstentheils salzsaures Atropin ist. Concentrirte Salpetersäure giebt in der Kälte eine blassgelbe, beim Erhitzen orangegelb, dann aber farblos werdende Lösung, welche nur wenig unverändertes Atropin mehr enthält, indem sie kaum auf die Pupille wirkt, obgleich Jodtinctur und Gallusinfusion Niederschläge bewirken. Oxalsäure wird dabei nicht gebildet. Concentrirte Schwefelsäure giebt in der Kälte ebenfalls eine farblose Lösung, welche aber durch Erhitzung roth, dann schwarz wird und schweflige Säure entwickelt. Verdünnte Säuren lösen das Atropin leicht auf und werden dadurch gesättigt Die wässerige Lösung des Atropins wird von Jodtinctur kermesbraun, von Goldchlorid weisslich, (nach Andern gelb, krystallinisch), von Galläpfelinfusion weiss, von Platinchlorid gar nicht (nach Mein isabellfarbig) gefällt.

Das Atropin besteht nach einer früheren Analyse von Liebig aus 71,0 C, 8,1 H, 7,5 N, 13,4 O = $C_{22} H_{30} N_2 O_3$ Atomgewicht 2345,4. Geiger fand jedoch aus der Analyse des schwefelsauren Salzes das Atomgewicht 3633,4, was eine neue Untersuchung Liebig's veranlasst hat, von der aber nur so viel angegeben ist, dass sie zu der Formel $C_{34} H_{46} N_2 O_6$ und zu dem Atomgewicht 3662,95 führe. Diese Formel würde folgender Zusammensetzung entsprechen: 70,98 C, 7,83 H, 4,83 H, 16,36 O.

Die Salze des Atropins sind meist krystallisirbar, in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether schwer löslich, an der Luft unveränderlich, geruchlos (in reiner Gestalt) und von dem Geschmacke des Atropins. Die Lösungen der Atropinsalze verändern sich in der Wärme, indem sie sich färben und ein Ammoniaksalz gebildet wird. Auch Thierkohle wirkt zerstörend ein, so wie Kochen mit überschüssiger fixer Säure. Alkalien fällen das Atropin nicht vollständig aus. Die Lösungen der Atropinsalze werden von Jodtinctur kermesbraun, von Goldchlorid citrongelb, krystallinisch, von Platinchlorid gelb, von Gallustinctur weiss gefällt. In feinen Nadeln krystallisiren das salzsaure und schwefelsaure Salz, in Prismen das essigsaure, welches beim

Verdunsten Essigsäure verliert. Unkrystallisirbar sind das salpetersaure und weinsaure Salz *).

23) Daturin (*Daturinum*, *Daturine*, *Daturina*) Da.

[Von diesem Alkaloide gilt in historischer Hinsicht so ziemlich dasselbe, wie vom Atropin, weder die früher, nach den bei Untersuchung der Belladonna (s. die letzte Anmerkung) angewendeten Methoden von Brandes und Peschier dargestellten Stoffe, noch das nach Analogie des Coniins bereitete ölige Alkaloid Bley's sind wahres Atropin, sondern offenbar ähnlicher Natur, wie die unter gleichen Umständen aus der Belladonna erhaltenen Produkte. Dasselbe gilt von Runge's Daturin (*Koromegyn*). Auch Lindbergson erhielt aus *Datura Tatula* nur ein Salzgemenge. Auch hier gebührt Geiger und Hesse das Verdienst, zuerst das Wahre gefunden zu haben. Man erhält das Daturin am besten aus den Samen auf ähnliche Weise, wie das Aconitin aus dem Aconitkraute. Ein nach der Verdrängungsmethode heiss (mit oder ohne Säurezusatz) bereiteter alkoholischer Auszug wird von aufschwimmendem Oele getrennt, durch Behandlung mit

*) Dass das Atropin der wirksame Bestandtheil der Belladonna sei, ist wohl ohne Zweifel; namentlich ist die erweiternde Wirkung auf die Pupille, welche es mit Aconitin, Daturin und Hyoscyamin theilt, merkwürdig. Ohne Zweifel ist es werth, therapeutischen Versuchen unterworfen zu werden. — Es ist übrigens noch zu bemerken, dass schon vor dem Erscheinen der Geiger'schen Arbeit über das Coniin Brandes und Peschier ein Atropin darstellten; ersterer, indem er den wässerigen Auszug des Belladonnakrautes mit Schwefelsäure versetzte und dann durch Kali fällte, oder indem er diesen Auszug mit Magnesia im Ueberschuss digerirte und den ausgewaschenen Niederschlag mit Alkohol auszog. — Letzterer, indem er den Auszug des Tollkrautes durch Bleizucker fällte, den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzte und die filtrirte und gekochte Flüssigkeit mit Ammoniak fällte. Es ist klar, dass nach allen diesen Weisen ebenfalls kein reines Atropin erhalten werden konnte. Die krystallinische Structur der erhaltenen Substanzen rührte wahrscheinlich von Ammoniaksalzen — phosphorsaurer Ammoniak — Magnesia u. s. w. her. Hiernach wird es auch zweifelhaft, was Buchner in seiner Analyse der Belladonnablätter mit dem „sauren äpfelsauren Atropin" meint, was er darin fand. Runge, welcher die Zersetzbarkeit dieser Alkaloide durch Alkalien erkannte, stellte mittels Magnesia aus der Belladonna, der Datura und dem Hyoscyamus einen Stoff dar, welchen er für ein und denselben hielt und *Koromegyn* nannte Brault und Poggiale fanden, dass dieses *Koromegyn* ebenfalls nur ein Gemenge von Salzen sei. Anm. des Uebers.

Kalk, Schwefelsäure und Filtriren gereinigt, der Alkohol abdestillirt, der filtrirte Rückstand mit kohlensaurem Kali oder Natron in Ueberschuss versetzt, der Niederschlag schnell zwischen oft erneuertem Fliesspapier gepresst, getrocknet, in Alkohol gelöst, mit den durch Schütteln der Mutterlauge mit Aether erhaltenen ätherischen Flüssigkeiten vereinigt, abgedunstet, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst, durch Behandlung mit Thierkohle entfärbt, abgedunstet und durch kohlensaures Kali in Ueberschuss gefällt. Der Niederschlag wird gepresst, getrocknet, in der 4 — 5fachen Menge absoluten Alkohols gelöst, die Lösung mit Wasser versetzt und zur Krystallisation verdunstet. — Brandes erhielt später Daturin, indem er das mit Alkohol und Bleiessig behandelte Extract des Stechapfelkrautes in Wasser löste, mit Thierkohle behandelte, durch Kali fällte, den Niederschlag mit Alkohol auszog, den Alkohol verdampfte, den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure löste u. s. w. — Righini stellte das Daturin aus dem nach seiner Weise mit Alkohol und Wasser bereiteten Stechapfelextracte dadurch dar, dass er dieses Extract mit sehr verdünnter Schwefelsäure digerirte, den filtrirten Auszug mit Kalkwasser fällte, den Niederschlag absonderte, das Filtrat mit Ammoniak niederschlug, beide Niederschläge mit Alkohol auskochte, die Auszüge noch heiss filtrirte und erkalten liess. Er erhielt so aus der Unze seines Extracts 4 Gran Daturin.

Durch Alkalien gefällt bildet das Daturin weisse, zähe Flocken und Klumpen, aber aus der verdünnten geistigen Lösung krystallisirt es in farblosen, glänzenden, verworrenen Prismen. Es riecht nur im unreinen Zustande, schmeckt bitter, scharf, tabakähnlich, ist an der Luft unveränderlich, bei 100° schmelzbar zu einem auf Wasser schwimmenden Oele, in stärkerer Hitze bei gehöriger Vorsicht fast ohne Rückstand sublimirbar, in zu hoher Temperatur aber zersetzbar. Es reagirt alkalisch, erweitert die Pupille anhaltend, löst sich in 280 Th. kalten, 72 Th. kochenden Wassers; die Lösung giebt beim Verdampfen anfangs eine gummige Masse, welche aber allmählig krystallinisch wird. Es löst sich in 3 Th. kaltem Alkohol, in 21 Th. Aether; beim Verdunsten dieser Lösungen zeigen sich ähnliche Erscheinungen. Das Daturin ist in seinen Lösungen beständiger, als das Atropin, es wird auch von wässrigen fixen Alkalien nur in der Wärme zersetzt. Von verdünnten Säuren wird es gelöst, indem es dieselben sättigt. Concentrirte Säuren zeigen keine besonderen Erscheinungen. Die wässrige Daturinlösung verhält sich gegen Reagentien (Jodtinctur, Goldchlorid, Platinchlorid, Galläpfelinfusion) wie die Atropinlösung. — Die zum Theil schön krystallisirenden, scharf und bitter schmeckenden Daturinsalze sind in Wasser und Alkohol löslich, aber nicht weiter untersucht *).

*) In praktischer Beziehung gilt vom Daturin dasselbe, wie vom Atro-

24) Hyoscyamin (*Hyoscyaminum*, *Hyoscyamine*, *Hyoscyamina*) Hy.

[Auch das Hyoscyamin ist früher von Brandes und Peschier, später von Brandes, von Runge als *Koromegyn* vergeblich gesucht worden; über diese Versuche gilt dasselbe, wie beim Atropin *). Geiger und Hesse stellten es ebenfalls zuerst dar. Man befolgt dabei ganz dieselbe verbesserte Mein'sche Methode, wie bei Darstellung des Atropins — mit welchem das Hyoscyamin in Hinsicht seiner Zersetzbarkeit übereinkommt. Wenn aber das Hyoscyamin durch den zweiten Zusatz von kohlensaurem Kali befreit, aber noch in der Flüssigkeit ist, zieht man es durch öfteres Schütteln mit Aether aus — weil es in Wasser zu auflöslich ist. Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, filtrirt, mit Aetherweingeist versetzt, (damit das Hyoscyamin nicht durch die Kohle gefällt wird), durch Thierkohle entfärbt, filtrirt, der Aether abdestillirt und der Rückstand über Schwefelsäure im *Vacuo* getrocknet. Ist das Hyoscyamin noch nicht rein genug, so löst man es in verdünnter Schwefelsäure, vermischt die Lösung mit Alkohol, behandelt sie mit Kohle, destillirt den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit kohlensaurem Kali in Ueberschuss und zieht das Hyoscyamin durch Aether aus. Man kann auch ganz nach dem für Daturin angegebenen Verfahren arbeiten. — Aus dem frischen Safte oder dem Extracte der Pflanze erhält man Hyoscyamin durch Neutralisation der filtrirten und geklärten Flüssigkeit mit Kalkhydrat, Versetzen mit kohlensaurem Kali und Behandeln mit Aether. — Brandes behandelte das Kraut mit absolutem Alkohol, darauf den Auszug nach Mein mit Kalk und Schwefelsäure und fällte nach Abdestillirung des Alkohols mit Aetzkali, löste den Niederschlag in Alkohol und liess krystallisiren. — Die Ausbeute ist oft sehr unbedeutend, namentlich aus dem Kraute.

---

pin; vielleicht würde es jedoch wegen seiner grössern Beständigkeit diesem noch vorzuziehen sein. Wittstein versichert, nach Geiger's Vorschrift aus 6 Pfund *sem. Stramon.* nur ½ Drachme eines Pulvers erhalten zu haben, welches aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk bestand. Anm. des Uebers.

*) Daher läugneten auch Brault und Poggiale die Existenz des Hyoscyamins; und Deschamps, über dessen Versuche beim Coniin mehr vorkommen wird, meinte, das Hyoscyamin verdanke seine alkalische Natur nur dem Ammoniak. Der von ihm durch Destillation des Bilsenkrauts mit Kali erhaltene Stoff enthielt freilich Ammoniak, aber kein Hyoscyamin. Anm. des Uebers.

Das Hyoscyamin wird manchmal bloss als durchscheinende, zähe Masse erhalten, in der Regel krystallisirt es in feinen, seidenglänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln. Es riecht ebenfalls nur im unreinen Zustande widerlich, schmeckt scharf, tabaksähnlich, reagirt in Verbindung mit Wasser alkalisch, erweitert die Pupille anhaltend, verändert sich nicht an der Luft, schmilzt leicht, lässt sich bei gehöriger Vorsicht sublimiren, zersetzt sich aber dabei weit leichter, als Daturin. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser geht es zum Theil mit über. Es ist ziemlich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die Lösungen zersetzen sich an der Luft. Aetzende fixe Alkalien wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf gleiche Art zersetzend, wie beim Atropin. Die Salze des Hyoscyamins müssen im *Vacuo* abgedunstet werden, sie sind geruchlos, schmecken nach Hyoscyamin, lösen sich in Alkohol und Wasser, krystallisiren zum Theil und halten sich an der Luft unverändert. Uebrigens gilt hier dasselbe, wie vom Daturin *).

25) Nicotin (*Nicotinum*, *Nicotine*, *Nicotina* **)) Ni.

[Dieses flüchtige, ölige, in den Blättern und Samen ***) verschiedener Species von Nicotiana enthaltene Alkaloid kann, da es durch Alkalien nicht zersetzt wird, und in Wasser sehr leicht löslich ist, auf sehr verschiedene Arten dargestellt werden. Schon Vauquelin kannte es, wusste, dass es bei Destillation des Tabaks mit Wasser zum Theil mit übergehe und sich durch Weingeist aus dem Tabakssafte darstellen lasse — er hatte es aber nie in reiner Gestalt vor sich. Unverdorben fand später in den Produkten der trocknen Destillation des Tabaks eine flüchtige Basis, welche vielleicht unreines Nicotin ist. Posselt und Reimann stellten es zuerst rein dar, und zwar mit Hülfe von Alkalien. — Die Darstellungsweisen aus den trockuen Tabaksblättern sind zweierlei Art, je nachdem man zuerst ein Alkali (oder alkalische Erde) oder eine Säure einwirken lässt. Es ist zwar durch verschiedene Versuche von Henry und Boutron-Charlard erwiesen, dass das

*) Auch in praktischer Beziehung ist hier nichts Anderes zu sagen, als über das Daturin. Anm. des Uebers.

**) Nicht zu verwechseln mit dem Nicotianin, einem zweiten, von Herrmbstaedt entdeckten, flüchtigen Stoffe des Tabaks, welcher jedoch nicht alkalisch und unter den Kampherarten zu suchen ist. Anm. des Uebers.

***) Davy fand auch in den Tabakwurzeln Nicotin, und zwar in denen des irischen Tabaks sehr viel. Henry und Boutron-Charlard konnten in den Wurzeln eines bei Paris cultivirten Tabaks keines finden. Anm. des Uebers.

Nicotin auch schon durch blosse Destillation des Tabaks mit Wasser übergeht, so wie dass man aus dem wässerigen Auszuge des Tabaks oder dem Tabakssafte durch Gerbstoff ausfällen kann. Man erhält es aber so nicht vollständig. Wahrscheinlich ist nämlich das Nicotin im Tabak an eine Säure gebunden und zwar als saures Salz vorhanden — welches zwar durch die Destillationswärme einen Theil seiner Basis frei werden lässt, aber nicht die ganze. Die saure Reaction des Tabaksinfusums spricht dafür. Der Umstand, dass der Nicotingeruch im wässerigen Tabaksdestillate erst bei Zusatz von Kalk oder Alkali stark hervortritt, so wie einige von Landerer an dem mit Tabak destillirten Wasser gemachte Beobachtungen scheinen dafür zu sprechen, dass das Nicotin wenigstens zum Theil an eine flüchtige Säure im Ueberschuss gebunden sei. Jedenfalls erhält man es also vollständiger, wenn man bei der Darstellung ein Alkali oder eine stärkere Säure anwendet.

Auf der Anwendung von Alkali beruhen folgende Methoden: Reimann destillirte den trocknen Tabak mit verdünnter Kalilauge, den Rückstand noch zweimal mit Wasser, sättigte die Auszüge durch Schwefelsäure, dampfte ab, zog den Rückstand mit Alkohol aus, wobei schwefelsaures Ammoniak zurückblieb, setzte Wasser zu, verdunstete und destillirte den Rückstand mit Kalilauge. Aus dem Destillate wird durch öfteres Schütteln mit Aether das Nicotin frei von Ammoniak ausgezogen und durch Abdampfung im Wasserbade gewonnen. — Davy destillirte die Tabaksblätter ebenfalls mit einer Alkalilösung oder einer alkalischen Erde (Kalk, oder nach Henry und Boutron-Charlard auch Magnesia), nachdem er die Mischung vorher einige Zeit hatte maceriren lassen. Das Destillat rectificirte er einigemale. Man erhält jedoch so kein ganz reines Nicotin, wenigstens ein sehr verdünntes. Henry und Boutron-Charlard destilliren 500 Gram. Rauchtabak mit 6 Litres Wasser und 200 Gram. Aetznatron und schlagen in die Vorlage gleich 30 — 40 Gram. Schwefelsäure und dreimal so viel Wasser vor. Wenn circa die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist, dampfen sie das Destillat (welches leicht sauer sein muss) ab, lassen es erkalten, filtriren und destilliren mit Aetznatron im Ueberschuss. Das Destillat wird im *Vacuo* abgedampft und gleichzeitig von Ammoniak befreit. — Säure wurde angewendet, zuerst von Posselt und Reimann, welche den Tabak mit verdünnter Schwefelsäure auskochten, den Auszug abdampften, den Rückstand mit Alkohol von 90 p. C. auszogen, die verdünnte Tinctur destillirten, den wässerigen Rückstand nach Zusatz von Magnesia- oder Kalkhydrat ebenfalls destillirten, das Destillat mit Aether schüttelten, welcher das Nicotin grösstentheils aufnahm, den wässerigen Rückstand nochmals über dem Retortenrückstand destillirten und wieder mit Aether schüttelten. Die ätherischen Lösungen liess man einige Zeit über Chlorcalcium stehen und zog den Aether im Wasserbade ab. — Gail zieht den Tabak ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure aus,

dampft das Destillat ein, destillirt den Rückstand mit Aetzkali, treibt aus dem Destillate das Ammoniak dadurch aus, dass er es mit geschmolzenem Aetzkali sättigt, das sich in öligen Tropfen obenauf begebende Nicotin abnimmt, mit etwas Aether vermischt und durch gelindes Erwärmen den Aether und die letzten Ammoniakspuren entfernt. — Aus dem frisch ausgepressten und durch Erhitzung geklärten Safte blühender Tabakspflanzen kann zwar das Nicotin, wie gesagt, auch durch Gerbstoff gefällt werden, man erhält es aber vollständiger, wenn man den Saft kalt mit Kalk- oder Magnesiahydrat einige Zeit maceriren lässt, dann filtrirt, destillirt und das Destillat mit Aether behandelt. — Aus dem Tabaksamen macht Buchner eine Emulsion, lässt diese mit etwas Schwefelsäure kochen, verdunstet zur Syrupsdicke, filtrirt, destillirt mit Kalkhydrat, sättigt das Destillat genau mit Schwefelsäure, verdunstet zur Trockne, behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol, welcher nur das schwefelsaure Nicotin auflöst, was dann durch Baryterdehydrat zersetzt, filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Man erhält so ein gelbliches, zuweilen etwas körniges — also nicht ganz reines — Nicotin. — Durch Destillation bei einer nicht über 140° gehenden Temperatur kann man in jedem Falle das Nicotin noch mehr reinigen.

Vollkommen reines Nicotin bildet eine wasserklare, farblose (meistens jedoch etwas gelbliche) Flüssigkeit, welche selbst bei — 6° nicht erstarrt, aber im *Vacuo* nach Henry und Boutron-Charland in kleinen Krystallblättchen anschiesst, welche jedoch ausserordentlich zerfliesslich sind. Spec. Gew. 1,048. Riecht scharf und pikant tabakartig (nach Henry und Boutron-Charland in der Kälte fast gar nicht), schmeckt scharf und brennend, reagirt stark alkalisch, färbt sich am Lichte gelblich und wird an der Luft mit der Zeit braun und dicklich, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, weniger leicht in Terpentinöl. Schon bei 100° stösst es einen weissen Rauch aus, bei 146° aber kocht es und destillirt über; fast gleichzeitig zersetzt es sich zu einer braunen, harzigen, bitterschmeckenden Masse. Das Nicotin wirkt als ein äusserst energisches Gift, es dilatirt aber die Pupille nicht, sondern wirkt nach einigen Beobachtungen umgekehrt. Von Chlor wird Nicotin in der Kälte nicht verändert, in der Wärme nur gelb gefärbt. Lässt man jedoch ammoniakhaltiges Nicotin mit Chlorwasser unter einer Glasglocke 12 — 15 Stunden stehen, so entwickeln sich Stickstoffblasen. Jodtinctur färbt das Nicotin gelb, endlich rothbraun. Wässerige Nicotinlösung wird von concentrirter Salzsäure weisslich getrübt, ohne Gasentwickelung, welche nur bei einem Ammoniakgehalte eintritt. Concentrirte Salpetersäure zersetzt in der Hitze das Nicotin unter Bildung einer bittern, gelben Masse, aber keiner Oxalsäure. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt allmählig eine braunrothe Färbung, auch lässt sich das Nicotin durch Aetznatron unverän-

dert abscheiden. In der Hitze wird das Nicotin auch von ätzenden fixen Alkalien unter Ammoniakbildung etwas zersetzt. Wässerige Nicotinlösung wird gefällt durch Eisenvitriol grünlich-gelbroth, durch Kupfervitriol grünlichweiss (in Nicotinüberschuss ohne blaue Färbung löslich), durch Eisenchlorid ziegelroth, durch essigsaures Blei, Zinkvitriol, Sublimat, schwefelsaures Manganoxydul weiss, durch Chlorgoldnatrium hellorange, durch Chlorplatin gelb, körnig, durch Galläpfelinfusion vollständig, weiss, durch salpetersaures Silber gar nicht. Die Platin- und Quecksilberniederschläge, welche auch in Nicotinsalzen entstehen, wie die meisten der erwähnten Niederschläge, sind Doppelsalze.

Die Zusammensetzung des Nicotins ist noch nicht untersucht, auch schwer zu bestimmen, da das Nicotin schwierig ganz zu entwässern ist und keine sehr bestimmt zusammengesetzten Salze besitzt. Nach einigen ungefähren Versuchen von Henry und Boutron-Charland scheint das Nicotin an Stickstoff reicher zu sein, wie andere Alkaloide, nämlich Stickstoff und Kohlenstoff scheint im Verhältnisse 1:3,7 zu stehen. Auch sättigt das Nicotin viel Säure, nämlich 100 Th. fast wasserfreies Nicotin 19 Th. wasserfreie Schwefelsäure.

In verdünnten Säuren löst sich das Nicotin leicht und giebt damit farblose, scharf und brennend schmeckende Salze, welche sich sämmtlich in Alkohol leicht (mit Ausnahme des jodsauren), meist auch in Wasser (das gerbsaure kaum), gar nicht in Aether auflösen, leicht einen Theil ihrer Basis abgeben und zum Theil gar nicht, zum Theil nur körnig, zum Theil aber in perlmutterglänzenden Blättchen und Nadeln krystallisiren. Unter letztere Kategorie gehören die zerfliesslichen Salze des Nicotins mit Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure; nur körnig krystallisiren das weinsaure, salpetersaure und essigsaure Salz, gar nicht z. B. das gerbsaure. Das dem Platinsalmiak entsprechende Nicotindoppelsalz, welches sich vielleicht am besten zu Bestimmung der Zusammensetzung des Nicotins eignen würde, lässt sich am besten erhalten, wenn man rohe ammoniakhaltige Nicotinlösung mit Platinchlorid versetzt, so lange noch Platinsalmiak niederfällt, dann filtrirt, und das Filtrat stehen lässt. Mit der Zeit schiesst das Doppelsalz in grossen, glänzenden, rothen Krystallen an, welche aber an der Luft matt werden, sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen und bei Erhitzung mit Wasser sich in Platinsalmiak verwandeln; durch Destillation mit Kali liefern sie reines Nicotin *).]

---

*) Das Nicotin ist bis jetzt für sich noch nicht Gegenstand therapeutischer Versuche gewesen, verdient aber, es zu werden. Allein scheint es indessen nicht die Wirkungen des Tabaks zu bedingen, welche vielmehr ziemlich zusammengesetzter Natur ist. Die piquantesten Tabake

26) Coniin (*Coniinum; Conine, Conicine; Coniina, Conicina*) $C_{16}H_{15}N$.

[Wenn man das Kraut vom *Conium maculatum* mit blosem Wasser aufkocht, das Decoct mit Magnesia behandelt und den Niederschlag mit Alkohol auskocht, wie Peschier that und dabei ein Alkaloid zu finden glaubte, erhält man nach Pfaff, Trommsdorff und Giesecke nichts Wirksames. Dagegen fanden schon Giesecke und nach ihm Brandes, dass man durch Destillation des Krautes oder Samens mit Magnesia und Kalkhydrat, Sättigen des ammoniakalischen Destillats mit Schwefelsäure, Abdampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist — oder durch Behandlung eines alkoholischen Auszugs auf ähnliche Weise narkotische Produkte (schwefelsaures Coniin) erhalte. Dieses Coniin war indessen nicht rein; erst Geiger stellte das reine Coniin dar, und nach ihm Boutron-Charlard und Henry. Man weiss nun, dass das Coniin im Kraute und den Samen des *Conium maculatum*, namentlich in den letzteren, und zwar, wie das Nicotin, an eine Säure gebunden, vorkommt. Es wird jedoch durch diese Säure mehr fixirt, als das Nicotin, da es durch blosse Destillation des Schierlings mit Wasser gar nicht übergeht *). Es zersetzt sich ziemlich leicht, selbst durch mässige Wärme und kann daher in getrocknetem Schierlingskraute, in manchen Extracten, namentlich lange aufbewahrten, nicht aufgefunden werden. Bei dieser Zersetzung, namentlich in der Wärme, wird Ammoniak frei, von dem das Coniin

---

enthalten nicht gerade das meiste Nicotin, auch enthalten fabricirte, der Gährung unterworfene Tabake weniger Nicotin, als die frischen Blätter (welche 3 — 11 Tausendtheile enthalten). Dagegen tritt das Nicotin im fabricirten Tabake mehr hervor, weil das durch Zersetzung eines Theiles Nicotin beim Gähren entwickelte Ammoniak das Nicotin zum Theil frei macht, indem es die Säure sättigt, mit welcher das Nicotin verbunbunden ist. Daher kommt auch wohl die von Robiquet geäusserte Idee, dass sich das Nicotin erst bei der Gährung oder durch Einwirkung der Alkalien auf den Tabak bilde und seine alkalischen Eigenschaften nur dem Ammoniak, welches freilich das rohe Nicotin immer begleitet, verdanke. Diese Ansicht wird schon dadurch widerlegt, dass man das Nicotin aus dem Tabakssafte direct durch Gerbstoff fällen kann und dass es in dem über Tabak destillirten Wasser enthalten ist. Mehr über die Constitution des Tabaks s. unter Nicotianin (Kampherarten) und in der letzten Abtheilung unter Nicotiana. Anm. des Uebers.

*) Man erhält durch eine solche Destillation blos ätherisches Schierlingsöl; der Rückstand liefert bei Behandlung mit Kali das Coniin. Anm. des Uebers.

ziemlich schwierig ganz getrennt werden kann. Diese Umstände sind jedenfalls die Ursache, dass Deschamps, welcher stets ein sehr verdünntes und ammoniakhaltiges Coniin vor sich hatte, das Coniin nur für eine durch Einwirkung der Alkalien entstandene Verbindung eines an sich nicht alkalischen Radikals mit Ammoniak hielt. Diese Annahme wird vollkommen dadurch widerlegt, dass man aus einem neutralisirten Decocte frischen Schierlings durch Galläpfelinfusion einen Niederschlag erhält, aus dem sich durch Auswaschen, Behandlung mit essigsaurem Blei, Filtriren, Entfernen des Bleiüberschusses durch schwefelsaures Natron, Abdampfen, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Destilliren des alkoholischen Extracts mit Aetzkalk reines Coniin gewinnen lässt. — Aus dem frischen Kraute und den Samen stellt man nach Geiger das Coniin folgendermassen dar: Man destillirt mit Wasser und Aetzkali, so lange noch ein riechendes Destillat übergeht, neutralisirt das alkalische, vom darauf schwimmenden Oele (welches kein Coniin enthält) gereinigte Destillat mit Schwefelsäure, verdampft die Flüssigkeit möglichst schnell bei gelinder Wärme zur Syrupsconsistenz, wobei sich zuletzt schwefelsaures Ammoniak und eine dunkele harzige Substanz ausscheiden, zieht den Rückstand mit Aetherweingeist aus, verdampft die mit Wasser verdünnte Lösung und destillirt den Rückstand mit Aetzkalilauge im Chlorcalciumbade. Zuerst geht ein weingeisthaltiges Coniin, dann reines, öliges Coniin, zuletzt wässeriges Coniin über. Letzteres wird wieder mit Aetzkali destillirt. Man trocknet es vollends über Chlorcalcium und reinigt es durch mehrmalige Rectification in ganz trocknen Glasgeräthschaften. Bei jeder Destillation bildet sich wieder etwas harziger Stoff und Ammoniak. Die grosse Schwierigkeit, das Wasser und Ammoniak völlig zu entfernen, liesse sich vielleicht dadurch beseitigen, dass man das Coniin wieder an Schwefelsäure bände, in Alkohol löste, wobei das schwefelsaure Ammoniak zurückbliebe, das schwefelsaure Coniin bei möglichst geringer Wärme durch Aetzkali zerlegte und im *Vacuo* abdampfte. — Henry und Boutron-Charland verfuhren ganz auf die beim Nicotin angegebene Weise. Zu Trennung des Ammoniaks (welches sich weder durch phosphorsaure Magnesia, noch durch Salzsäure nachweisen lässt, da das Coniin mit Salzsäure weisse Dämpfe und mit jenem Salze einen Niederschlag giebt, wie Ammoniak) schüttelten sie das Coniin mehrmals mit destillirtem Wasser und liessen es sich jedesmal auf der Oberfläche absetzen, bis es, mit Chlorwasser gemischt und längere Zeit stehen gelassen, keine Gasblasen mehr entwickelte. — Das von Christison durch blosse Destillation eines alkoholischen Schierlingsextractes mit Kali und Wasser im Chlorcalciumbade erhaltene Coniin ist natürlich nicht ganz rein.

Das Coniin bildet eine ölige, farblose, meist jedoch etwas gelbliche Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist, ganz eigenthümlich riecht (nach

Schierling, aber auch nach Mäusen), den Kopf einnimmt, zu Thränen reizt und sehr scharf und widerlich schmeckt. Es erweitert die Pupille nicht. Im wasserfreien Zustande reagirt es nicht alkalisch, im wasserhaltigen stark. Ins *Vacuum* neben Schwefelsäure gebracht, soll es sich zum Theil verflüchtigen und einen röthlichen Rückstand lassen, welchen Henry und Boutron-Charlard für völlig wasserfreies Coniin halten. Liebig bemerkte unter gleichen Umständen, dass das Coniin erst unter Aufwallen alles etwa eingeschlossene Ammoniak abgab, dann sich völlig verflüchtigte, aber in der Schwefelsäure unzersetzt wiedergefunden wurde. Es befleckt Papier vorübergehend. Bei Ausschluss der Luft ist es bei 150° unverändert destillirbar. Mit Wasser geht es noch viel leichter über. Die Coniindämpfe sind entzündlich und geben in Berührung mit Salzsäuredämpfen weisse Nebel, wie Ammoniak. An der Luft verändert sich das Coniin allmählig, was durch Wärme, aber nicht durch Alkalizusatz beschleunigt wird. (Es geht dabei unter Freiwerden von Ammoniak in eine harzartige, braune Masse über, welche bitter schmeckt, nach dem Auflösen in Alkohol, Abdampfen und Auswaschen mit Wasser immer noch etwas Coniin zurückhält und alkalisch reagirt. Dieses veränderte Coniin trocknet zu einer harten Masse ein, ist schwerer, als Wasser, leicht schmelzbar, entzündlich, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich; auch in Säuren, aber nicht in Alkalien. Die Auflösungen in Säuren sind roth oder braun gefärbt und verändern sich in der Wärme weiter.) Das Coniin verbindet sich mit gewissen Mengen Wasser, und zwar weit mehr in der Kälte; bei gelinder Wärme wird es daher von ausgeschiedenem Wasser trübe. Es löst sich aber auch umgekehrt in Wasser auf und zwar bei 15° in 100 Theilen. Die Lösungen trüben sich ebenfalls beim Erwärmen. In Alkohol ist es äusserst leicht, auch in Aether, fetten und flüchtigen Oelen gut löslich, dagegen nicht in Alkalien (wenigstens nicht mehr als in blossem Wasser). Chlorgas bildet mit Coniin zuerst dicke, weisse Nebel, dann entsteht unter Erhitzung eine dickliche, erst grüne, später braune Masse, welche zugleich nach Coniin und Chlor schmeckt, aber nur nach Chlor riecht, mit Aetznatron einen unreinen Chlorgeruch entwikkelt und sich in Wasser mit Zurücklassung harzähnlicher Flocken löst, die ihrerseits mit Weingeist und verdünnter Schwefelsäure bittere Lösungen geben. Leitet man Chlor in wässerige Coniinlösung, so entsteht Trübung, Abscheidung von Flocken, Entwickelung des Geruchs nach Chlorstickstoff, und beim Uebergiessen mit Aetzkali tritt der stärkste Coniingeruch hervor. Jod verbindet sich unter ähnlichen Erscheinungen mit Coniin zu einer dicken, blutrothen, zuletzt in Masse dunkelolivengrünen Substanz, welche metallisch schimmert und in durchfallendem Lichte schwarzroth erscheint. Trocknes Salzsäuregas wird von Coniin absorbirt und es entsteht eine erst purpurrothe, dann indigblaue Masse. Concentrirte Salpetersäure färbt das Coniin

blutroth, bei Ueberschuss entwickeln sich unter Erhitzung rothe Dämpfe und die Masse wird orangefarben. Schwefelsäure giebt erst eine purpurrothe, dann eine olivengrüne Färbung. — Verdünnte Säuren lösen das Coniin auf und sättigen sich damit; die Lösungen werden während der Sättigung bläulichgrün, später braunroth. Beim Abdampfen geht ein Theil der Base weg, auch tritt in der Wärme leicht eine von Bildung eines Ammoniaksalzes und harziger Substanz begleitete Färbung ein, was bei freiwilliger Verdunstung nicht geschieht. Dagegen verändern sich die Lösungen des Coniins in organischen Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur. Alkalien wirken nicht auf das Coniin. — Die wässerige Lösung des Coniins, welche sich an der Luft ebenfalls färbt, giebt mit Gerbstoff einen starken, käsigen, in Alkohol löslichen Niederschlag. Die alkoholische Lösung wird von Jodsäure weiss gefällt.

Das Coniin besteht nach Liebig aus 66,9 C, 12,0 H, 12,8 N, 8,3 O = $C_{12} H_{26} N_2 O_1$. Atomgewicht 1369.

Das Coniin sättigt verhältnissmässig sehr viel Säure. Die Salze sind zum Theil, aber schwierig, krystallisirbar, hygroskopisch, in Wasser, Alkohol und Aetherweingeist, aber nicht in reinem Aether löslich. Sie riechen nur in Auflösung nach Coniin, schmecken aber scharf und widrig. Ihre wässerigen Lösungen werden bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft roth, violet, dunkelgrün, blau; durch Alkalizusatz verschwindet die Farbe; beim Abdampfen an der Luft wird Ammoniak frei und braune Harzflocken fallen nieder; Kali entwickelt dann neben Coniin auch Ammoniak. Die Lösungen der Coniinsalze entwickeln mit Alkalien Coniingeruch, werden von Jod vorübergehend gelb gefärbt, von Platinchlorid gelb, von Gallusinfusion weiss gefällt. Zu phosphorsaurer Magnesia verhalten sie sich, wie Ammoniaksalze. Am merkwürdigsten ist das salzsaure Salz. Wenn man ins *Vacuum* neben einander zwei Gläser mit rauchender Salzsäure und ammoniakfreiem Coniin stellt, so vereinigen sich beide und es bildet sich ein farbloses, grossblätteriges Salz, welches an der Luft zerfliesst und beim Abdampfen an der Luft zwar wieder Krystalle giebt, aber nicht ohne sich roth und später blau zu färben *).

*) Das Coniin wirkt als ein sehr energisches Gift, wie Geiger und Christison nachgewiesen haben. Ersterer glaubte, die Salze seien weniger giftig, Christison aber bewies das Gegentheil. Therapeutische Versuche sind noch nicht angestellt. Als Gegengift wird auch hier, wie gegen alle Alkaloide, Gerbstoff empfohlen. Christison fand nur künstliche Unterhaltung der Respiration wirksam. Was den Coniingehalt des Schierlings anlangt, so lässt er sich schon durch Uebergiessen des Samens und der Extracte mit Kali in der Kälte durch den Geruch nach-

Capitel II.

Zweifelhafte Alkaloide.

[1) Althäin. Schon beim Asparagin (s. unter Asparaginsäure) wurde erwähnt, dass Regimbeau und Vergnes unabhängig von einander wieder eine alkalische Substanz in der Althäwurzel aufgefunden haben wollen. Regimbeau liess die Althäwurzel mit Wasser gähren, unterbrach die Gährung gleich nach dem Anfange, goss das Wasser ab, liess den Rückstand wieder 24 Stunden mit Wasser maceriren, dampfte die vereinigten Colaturen auf die Hälfte ein, versetzte mit etwas Alkohol, filtrirte, wiederholte die Abdampfung, Verdünnung mit alkoholhaltigem Wasser noch einigemal und liess das letzte zur Syrupsconsistenz verdampfte Filtrat krystallisiren. Die körnig krystallinische Masse wurde mit Wasser abgewaschen. Vergnes verfuhr ganz, wie Pelouze und Boutron-Charlard bei Darstellung des Asparagins, nur dass er bei 18° arbeitete und die Macerate mehr verdünnte und öfter filtrirte; die auf dem eingedampften Filtrate an der Luft sich ausscheidenden krystallinischen Häute wurden abgenommen, 4mal mit Wasser ausgekocht, und das letzte direct zur Krystallisation gebracht. — Die so erhaltene Substanz ist nach Regimbeau körnig, weiss, nach Vergnes gelbbraun, blätterig; schmeckt nach beiden stark, verändert sich nicht an der Luft, reagirt alkalisch. Löst sich nach V. in Wasser, Alkohol und Aether, nach R. nur in ersterem, dagegen leicht in verdünnten Säuren. Beim Verbrennen riecht es wie Weinstein (scheint also keinen Stickstoff zu enthalten). Weitere Versuche darüber existiren nicht.

2) Aesculin. Canzoneri wollte durch Auskochen der Rosskastanien mit schwefelsaurem Wasser, Fällen der Lösung mit Kalk und Extraction des Niederschlags durch Alkohol ein nicht krystallisirbares, süsslich und stechend schmeckendes, in Alkohol und Aether lösliches Alkaloid erhalten haben, welches mit Schwefelsäure ein in Nadeln krystallisirendes Salz gebe. Weder Guibourt nach Chereau konnten dasselbe finden; es scheint daher auf einer Täuschung zu beruhen, bei der Kalk im Spiele ist.

3) Apyrin. Wenn man nach Bizio die zerquetschten Kerne der *Cocos lapidea* mit Wasser und Salzsäure auskocht, das Decoct durch Ammoniak

---

weisen. 15 Pfund Samen lieferten Geiger 1 Unze Coniin, 100 Pfund frisches Kraut nur 1 Drachme. Die Extracte enthalten meist wenig. In frisch bereitetem alkoholischen Extracte fand Christison circa 2 p. C. reines Coniin. Anm. des Uebers.

fällt und den Niederschlag wäscht und trocknet, so erhält man eine geschmacklose, stärkmehlartige, nicht alkalisch reagirende, in der Hitze sich unter einem Geruch nach verbrennendem Hanf zersetzende Substanz, welche mit 600 Theilen Wasser eine Lösung giebt, die sich beim Erhitzen trübt, beim Erkalten wieder klar wird. In verdünnten Säuren löst es sich leicht, die gesättigten Lösungen trüben sich in der Wärme. Aus denselben lässt sich das Apyrin unverändert ausfällen. Die Lösung in Weinsäure soll tetraedrische Krystalle absetzen und der bei Erwärmung der essigsauren Lösung sich bildende Niederschlag durch Auswaschen mit kochendem Wasser krystallinisch werden.

4) Azadirin. Piddington giebt an, dass in der *Melea Azadirachta* eine alkalisch reagirende Substanz enthalten sei, deren schwefelsaures Salz antifebrilisch wirke.

5) Bebeerin. Nach einer unvollständigen Notiz von Rodie soll in dem guyanischen Baume *Bebeeru* ein Alkaloid vorkommen, welches in seinen Eigenschaften und Wirkungen mit dem Chinin übereinstimme, aber etwas andere Salze bilde.

6) Blanquinin: Mill will in der *China blanca* von Mutis (von *Cinchona macrocarpa* oder *ovifolia*) ein eigenthümliches Alkaloid entdeckt haben, von dem aber nichts bekannt geworden ist.

7) Buxin. Faure extrahirte Buchsbaumrinde mit Alkohol, löste das Extract in Wasser, kochte die Lösung mit Magnesia, zog den Niederschlag mit Alkohol aus und liess verdunsten. Er erhielt so eine unkrystallisirbare, selbst durch mehrmalige Behandlung mit Thierkohle schwer ganz zu entfärbende, bittere, niesenerregende Substanz von alkalischer Reaction, welche in Wasser nicht, in Aether wenig, in Alkohol leicht löslich war, Säuren sättigte und damit bittere Salze gab, deren Lösungen von Alkalien weiss gefällt wurden *).

8) Capsicin. Witting erhielt durch Fällung eines wässerigen Auszugs vom spanischen Pfeffer durch Ammoniak einen pulvrigen, luftbeständigen, in Alkohol gut, in Wasser sehr schwer, in Aether gar nicht löslichen Stoff, welcher zwar nicht alkalisch reagirte, aber doch mit den Säuren deutlich krystallisirbare Verbindungen gab. Ist dieser Stoff auch kein reines Alkaloid, so ist er doch mit Unrecht mit dem Capsicin Buchners, welches ein

*) Das Caffein oder Thein (denn beide Stoffe sind identisch) kann nicht zu den Alkaloiden gezählt werden, wenn es sich gleich mit Gerbsäure und, wie es scheint, auch mit Salzsäure, verbinden kann. Wir werden es unter den extractiven Stoffen aufführen.

Anm. des Uebers.

scharfes Harz ist, öfters verwechselt und wie es scheint, ganz darüber vergessen worden.

9) Carapin. Dieses Alkaloid wurde gleichzeitig von Boullay im Oele und von Petroz und Robinet in der Rinde der *Carapa Guianensis Aubl.* entdeckt Es kommt darin an eine, nicht näher untersuchte, Säure gebunden als saures Salz vor. Man zieht es mittels verdünnter Schwefelsäure aus, verdampft den Auszug, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, behandelt die Lösung mit Magnesia und den Rückstand mit Alkohol. Es krystallisirt nicht, ist metallweiss, perlglänzend, äusserst bitter, reagirt alkalisch, zersetzt sich in der Hitze unter sehr widerlichem Geruche, löst sich nicht in Aether, aber leicht in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren Das essigsaure Salz krystallisirt nicht deutlich, sondern bildet nur seidenartige Fäden, eben so das salzsaure. Die Salze sind löslich, ihre Lösungen werden von Gallépfelinfusion und oxalsaurem Ammoniak gefällt. Das oxalsaure Carapin ist in Alkohol und Essigsäure löslich.

10) Castin. Landerer erhielt aus den Samen von *Vitex agnus castus* durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure, Fällen der Lösung mit Ammoniak oder Magnesia, Ausziehen des Niederschlags mit Alkohol, Behandlung der Lösung mit Thierkohle und Verdunstung eine noch etwas gefärbte krystallinische Masse, welche bei Zersetzung in der Hitze reizende Dämpfe ausstösst, sich in Aether und Weingeist, auch in Säuren mit grünlicher Farbe löst, nicht aber in Oelen und in Alkalien. Dagegen scheint die Substanz von Kali unter Ammoniakentwickelung zersetzt zu werden. Aus den Lösungen in Säuren wird das Castin durch Alkalien niedergeschlagen. Aus der salzsauren Lösung schiessen nadelförmige Kryställchen an.

11) Hier ist noch die Bemerkung einzuschalten, dass nach Leo Meier das wässerige Chelidoniumextract durch Ausziehen mit Alkohol, mehrmaliges Abdampfen und Wiederauflösen der Tinctur, Sättigen mit Schwefelsäure und Abdampfen ein betäubend riechendes, scharf und bitter schmeckendes, die Pupille erweiterndes Extract liefert, welches bei Destillation mit Wasser, ein ebenfalls narkotisches und die Pupille erweiterndes Destillat giebt. Polex konnte kein flüchtiges Alkaloid im Chelidonium finden. —

12) Chinovin: Nach Gruner enthält die *China nova* ein vom Chinin verschiedenes Alkaloid, wovon 100 Th. nur 12,3 Schwefels sättigen. Auch die China *de Carthagena* soll nach demselben ein besonderes Alkaloid enthalten, welches in feinen Nadeln krystallisirt, geschmacklos, in Wasser nicht, in Aether wenig, in Alkohol leicht löslich ist, 14,69 Schwefelsäure sättigt und damit ein sehr bitteres in 4seitigen Prismen krystallisirtes Salz giebt — welches Andere, bis auf den Mangel der fiebervertreibenden Wirkung, identisch mit dem schwefelsauren Chinin gefunden haben.

13) Chiococcin. Die Wurzel der *Chiococca racemosa* (*rad. Caincae*) enthält nach Brandes und v. Santen eine gelblichweisse, nicht krystallisir-

bare, luftbeständige, bitter und kratzend schmeckende, alkalisch reagirende, in der Hitze zersetzbare und brennbare, in Wasser und Weingeist lösliche Substanz, welche Schwefelsäure nicht sättigt, aber doch damit eine körnig-krystallinische saure Verbindung giebt, deren Lösung von Galläpfelinfusion und Ammoniak gefällt wird. Schon beim Emetin wurde erwähnt, dass Mehrere das Chiococcin mit dem Emetin für identisch halten. Diess hat wenigstens mehr für sich, als Berzelius Ansicht, nach welcher diese alkalisch reagirende Substanz Caincasäure sein soll. Auch Nees von Esenbeck giebt in der Cainca einen eigenthümlichen gelben, scharfen Extractivstoff an.

14) Chyrayitin. In England hatte ein gewisser Mowbray vor einigen Jahren angekündigt, dass er aus der *Gentiana* (*Causarra*) *Chirayita* ein neues Alkaloid dargestellt habe, dessen schwefelsaures Salz er verkaufe. Schweitzer fand, dass dieses Salz nur schwefelsaures Chinin, aus dem Kraute der genannten Pflanze aber durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure u. s. w. überhaupt keine Spur eines Alkaloids zu erhalten sei.

15) Coriarin. Peschier wollte in den Blättern der *Coriaria myrtifolia* eine krystallinische, stickstofffreie, alkalisch reagirende, durch salpetrige Säure unzerstörbare Substanz aufgefunden haben. Nees von Esenbeck konnte nichts dergleichen finden.

16) Crotonin. Nach Brandes erhält man durch Behandlung der Samen von *Croton tiglium* mit Alkohol, Magnesia u. s. w. beim Erkalten des letzten geistigen, betäubend riechenden Auszugs eine krystallinische, in der Wärme schmelzbar und zersetzbare, in Wasser fast unlösliche, in kochendem Alkohol lösliche, alkalisch reagirende, mit Phosphorsäure und Schwefelsäure krystallisirbare Salze gebende Substanz.

17) Cynapin. Nach Ficinus soll *Aethusa cynapium* ein in rhombischen Prismen krystallisirbares, in Wasser und Alkohol lösliches, mit Schwefelsäure sich zu einem krystallisirbaren Salze verbindendes Alkaloid enthalten.

18) Daphnin. Vauquelin erhielt durch Destillation eines Seidelbastdecoctes mit Kalk oder Magnesia ein alkalisch reagirendes, scharfes Destillat, welches Säuren sättigt und damit krystallisirbare Salze giebt. Auch wenn man den Seidelbast mit Alkohol auszieht, vom Auszuge den Alkohol abdestillirt, den filtrirten Rückstand mit Schwefelsäure sättigt und mit Magnesia destillirt, erhält man ein solches Destillat. Göbel hat auch in den Samen der *Daphne Gnidium* ein flüchtiges, an Coccognin säure (s. d.) gebundenes Alkaloid gefunden. Die Sache bedarf noch näherer Untersuchung.

19) Digitalin. Es scheint allerdings, als ob die Digitalis einen eigenthümlichen, wirksamen Stoff nicht flüchtiger Natur enthalte, den man aber bis jetzt weder vollkommen isolirt, noch hinsichtlich seiner Natur genau erkannt hat. Le Royer gab zuerst an, dass aus dem ätherischen Extracte der

Fingerhutblätter Wasser ein saures Salz ausziehe, dessen Lösung man mit Bleioxyd sättigen, zur Trockne verdampfen und mit Aether ausziehen müsse, um eine schwach alkalisch reagirende, scharf schmeckende, aus Alkohol in zerfliesslichen Krystallen anschiessende Substanz zu erhalten. Dieselbe Substanz ist es wohl, welche später PLANIAWA dadurch erhielt, dass er das Wasserextract mit Aether auszog, den Auszug mit Wasser vermischte, destillirte, den filtrirten wässerigen Rückstand dann mit Bleioxyd sättigte und so fort wie oben. BRAULT und POGGIALE erklären diese Substanz bloss für ein Gemenge von Salzen, Harz u. s. w. — nach PAUQUY, welcher die Blätter mit schwefelsaurem Wasser auskocht, die erhaltene Flüssigkeit mit Magnesia behandelt, den Niederschlag mit Alkohol auszieht und so eine krystallisirbare Substanz erhalten will, bekamen sie gar nichts. RADIG hat später denselben Stoff wie LE ROYER gefunden und nachgewiesen, dass er nicht alkalisch sei; er nennt ihn Picrin (s. d.). Hieher gehört wohl auch die Substanz, welche DULONG erhielt, als er das alkoholische Fingerhutextract in Wasser löste, die Lösung mit Weinsäure mischte, den gebildeten Weinstein abfiltrirte, den Weinsäureüberschuss durch Bleizucker und darauf den Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernte, filtrirte, den Alkohol abdestillirte und den Rückstand mit Essigsäure auszog. TROMMSDORFF erhielt einen ganz ähnlichen Stoff, als er das durch Behandlung des ausgepressten Fingerhutsaftes mit Alkohol erhaltene Extract mit Aether erschöpfte, den Auszug mit Wasser versetzte, den Aether abdestillirte und den wässerigen, filtrirten Rückstand im Wasserbade abrauchte. Ueber diese Substanzen, welche an der eigenthümlichen Wirkung der Digitalis wenig Antheil zu haben scheinen, sehe man das Nähere unter Pikrin. — HENRY, welcher diese Stoffe nur für Gemenge hielt, glaubt das wahre Digitalin dargestellt zu haben, indem er den filtrirten Saft der Blätter kochend mit Magnesia sättigte, filtrirte, die Flüssigkeit abdampfte, das Extract mit Alkohol von 33° R erschöpfte, die Lösungen abrauchte, mit Aether das Harz entfernte, dann in Wasser löste, kochend durch Bleiessig fällte, filtrirte, den Bleiüberschuss entfernte, den Kalk durch Oxalsäure abschied, dann die filtrirte Flüssigkeit abermals, eindampfte, das Extract in Alkohol löste, mit Magnesia kochte, filtrirte und abrauchte. Die so erhaltene röthlichbraune, bittre, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Substanz soll nach H. die Wirkung der Digitalis repräsentiren; ein Alkaloid ist sie sicher nicht; vielleicht steht sie dem Skaptin RADIG's nahe (s. d.). — LANCELOT hat bereits vor längerer Zeit angegeben, dass man ein Digitalin erhalte, wenn man das wässerige Fingerhutextract mit Alkohol behandle, von der Lösung den Alkohol abdestillire, den Rückstand in Wasser löse, mit verdünnter Salzsäure fälle, den Niederschlag in Alkohol löse, mit Thierkohle behandle und die Lösung freiwillig verdunsten lasse. Durch gleiche Behandlung (nur mit mit dem Unterschied,

dass nach der Salzsäure noch kohlensaures Kali zugesetzt wurde) erhielt später Radig denselben Stoff. Dieses Digitalin bildet nach gehöriger Behandlung mit Thierkohle eine wenig gefärbte körnig-krystallinische Masse, von scharf bitterem Geschmack, alkalischer Reaction, welche sich an der Luft nicht verändert, in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol und Säuren gut löslich ist, aus den letztern Lösungen durch Wasser ausgefällt wird. Concentrirte Schwefelsäure färbt diese Substanz erst morgenroth, dann olivengrün. Indessen ist die Sache noch nicht über allen Zweifel erhoben. Dr. David fand Lancelot's Digitalin bei Versuchen unwirksam. Trommsdorff erhielt durch Fällung einer wässerigen Auflösung des alkoholischen Extracts mit Salzsäure und dann mit kohlensauren Kali auch einen gelben, sehr leicht schmelzbaren, in der Hitze zersetzbaren Niederschlag, dessen Lösung in Alkohol aber sauer reagirte und der, mit Bleioxydhydrat gekocht, das letztere gelb färbte.

20) **Drupacin.** In dem Bittermandelwasser setzt sich, namentlich wenn bei der Bereitung die Mandeln etwas angebrannt sind, was sich schon durch den Geruch erkennen lässt, zuweilen eine gelbe Substanz ab, in welcher schon Landerer eine weisse, krystallinische, durch Aether ausziehbare Substanz und ein dickflüssiges Oel nachwies. Einige von L. beobachtete Eigenschaften deuteten schon darauf hin, dass jener krystallinische Stoff wohl basisch sein möge Creuzburg beobachtete später dasselbe; isolirte die krystallinische Substanz durch Auflösen in heissem Alkohol und Erkaltenlassen, wobei sie krystallisirte. Nach übereinstimmenden Versuchen der drei Beobachter löst sich die gelbe Substanz (denn die Krystalle für sich hat man sonderbarer Weise nicht untersucht), welche nicht alkalisch reagirte, in Säuren unter Entwickelung von Blausäure auf, und in diesen Lösungen erzeugten ätzende und kohlensaure Alkalien Niederschläge, von denen die mit kohlensauren Alkali erhaltenen sich mit Aufbrausen wieder in Säuren lösten. Mit Kali wird kein Ammoniak entwickelt. Hieraus wird nun die Existenz eines neuen Alkaloids gefolgert. Zeller hat wohl den gelben Absatz beobachtet, aber kein Drupacin darin. Er arbeitete mit nicht angebranntem Bittermandelwasser. Man vergleiche Bittermandelöl.

21) **Esenbeckin.** Buchner hat aus der Rinde der *Esenbeckia febrifuga* durch Behandlung mit saurem Wasser, Fällung mit Magnesia und Ausziehung des Niederschlags durch Alkohol eine Substanz erhalten, welche taubenhalsartig schillert, bitter schmeckt, Stickstoff enthält, sich in wenig Wasser löst und aus der Lösung durch oxalsaures Kali und Galläpfelinfusion gefällt wird, mit Essigsäure und Schwefelsäure leicht lösliche bittere Salze giebt. Das essigsaure Salz ist nach Nees von Esenbeck etwas sauer, sehr bitter, in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich; seine Lösung wird durch Ammoniak und Gallustinctur gefällt, von Chloreisen gebräunt,

von Chlorgold schwach getrübt, von kohlensaurem Kali, Jod, Chlorbaryum, essigsaurem Blei nicht verändert.

22) **Eupatorin.** Wenn man nach RIGHINI den sauren wässerigen Auszug der Blüthen und Blätter von *Eupatorium cannabinum* mit Kalkhydrat fällt, den Niederschlag an der Luft Kohlensäure anziehen und dann 3—4 Tage lang bei 40—50° mit Alkohol digeriren lässt, erhält man nach Verdunstung der alkoholischen Tinctur ein weisses, eigenthümlich bitter und piquant schmeckendes Pulver, welches sich nicht in Wasser, aber in absolutem Alkohol und Aether löst, in der Hitze zersetzt wird und mit Schwefelsäure eine in seidenglänzenden Nadeln krystallisirbare Verbindung liefert.

23) **Fumarin.** Nach PESCHIER und MERCK soll sich aus dem Kraute der *Fumaria officinalis* eine dem Corydalin ganz ähnliche, aber in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht lösliche und Leimlösung fällende Pflanzenbase darstellen lassen.

24) **Guaranin.** Aus den Früchten der *Paullinia sorbilis*, welche unter dem Namen **Guarana** in zusammengekneteten Massen als adstringirendes Mittel in den Handel kommen, hat MARTIUS einen eigenthümlichen Stoff dargestellt, indem er das Guarana pulverte, mit ¼ Kalkhydrat mengte und mit Alkohol auszog. Diese Lösung wurde destillirt, das ausgeschiedene Oel entfernt, der wässerige Rückstand zur Trockne verdunstet und sublimirt. Dabei erhält man erst eine gelbliche, dann unter eigenthümlichem, durchdringendem Geruch eine weisse, federartige Substanz, des Guaranin. Dasselbe ist flüchtig, jedoch in glühenden Röhren unter Ammoniakentwickelung zersetzbar. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, die Lösung reagirt sehr schwach alkalisch (nach TROMMSDORFF gar nicht). Die heisse wässerige Lösung gesteht beim Erkalten krystallinisch und aus der alkoholischen krystallisirt das Guaranin beim Verdunsten. Auch in Aether und Oelen ist es etwas löslich. Es lässt sich mit Phosphor, Schwefel und Jod ohne Zersetzung zusammenschmelzen. Mit Kampher und fetten Oelen giebt es nach M. krystallisirbare Verbindungen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt. Verdünnte Säuren lösen es auf, aber nach TROMMSDORFF wird es aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser, aus der essigsauren durch Verdunstung, aus der salzsauren durch Krystallisation wieder ganz rein erhalten. Die Lösung des Guranins wird gefällt von Galläpfelinfusion, Goldchlorid, salpetersaures Silber und salpetersaures Quecksilber. Die basischen Eigenschaften dieses Stoffes lassen sich hiernach weder unbedingt bejahen, noch verneinen.

25) **Hurin.** Wenn man den Milchsaft der *Hura crepitans* abdampft, mit Weingeist auskocht, das Extract mit Wasser und Aether auszieht, so bleibt nach BOUSSINGAULT und RIVERO eine ölige Substanz ungelöst, welche nach Verjagung des Aethers krystallinisch wird, scharf und brennend

schmeckt, alkalisch reagirt, Papier vorübergehend befleckt, über 100° schmilzt, kocht und sich in Gestalt äusserst scharfer Dämpfe verflüchtigt, in Alkohol, Aether und Oelen leicht, in Wasser nicht löslich ist, von Salpetersäure zersetzt, von Alkalien nicht verändert wird.

26) Hyssopin. Die von Herberger und Chevallier in *Hyssopus officinalis* in kleinen Mengen aufgefundene bittere, krystallinische Substanz scheint nach Trommsdorff nur ein mit Extractivstoff verunreinigter schwefelsaurer Kalk gewesen zu sein.

27) Jamaicin (Cabagiin). Hüttenschmidt entdeckte diese Substanz in der Rinde der *Geoffraea jamaicensis* (*inermis - cabbage bark tree*), indem er diese Rinde durch öfteres Auskochen mit Weingeist erschöpfte, den Auszug destillirte, den filtrirten wässerigen Rückstand mit Bleiessig versetzte und sogleich mit Schwefelwasserstoff behandelte, das Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelsäure versetzte. Die niederfallenden Krystallkörner von schwefelsaurem Jamaicin wurden gewaschen, mit kohlensaurem Baryt digerirt, kochend filtrirt und abgedampft. Man erhielt so das Jamaicin in pomeranzengelben, durchscheinenden, sehr bitteren, noch unter 100° schmelzenden, weiterhin unter Entwickelung ammoniakalischer Produkte sich zersetzenden Tafeln, welche sich leicht in Wasser und Weingeist lösen. Mit Säuren giebt das Jamaicin bittere, krystallisirbare, gelbe Salze, welche man unmittelbar aus dem Auszuge der Rinde darstellt, indem man der Schwefelsäure eine andere Säure substituirt Die wässerige Lösung wird von Galläpfelinfusion gefällt. — Das Jamaicin soll purgirend wirken.

28) Montanin. In der Rinde der *Cinchona montana* (*Exostema floribundum*) will Van Mons ein bitteres, weisses, krystallisirbares, mit Essigsäure ein neutrales Salz bildendes und in grösseren Gaben Brechen erregendes Alkaloid aufgefunden haben.

29) Oxyacanthin. Dieses Alkaloid ist neuerdings von Polex in der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* aufgefunden worden. Man erhält es folgendermassen: Man zieht die Wurzelrinde mehrmals mit starkem Weingeist aus, setzt zu den Auszügen Wasser, destillirt den Weingeist ab, lässt aus dem Rückstande durch ruhiges Erkalten sich das Weichharz abscheiden, seiht durch, dampft ein und lässt das Berberin auskrystallisiren. Die Waschwässer und Mutterlaugen, aus denen das Berberin möglichst entfernt ist, verdünnt man mit Wasser, fällt durch kohlensaures Natron, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, zersetzt ihn durch verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss, entfärbt die schwefelsaure Lösung durch Thierkohle, fällt das Oxyacanthin durch kohlensaures Natron, wäscht es mit kaltem Wasser, trocknet es, löst es in Weingeist und verdunstet die Lösung oder fällt sie durch Wasser. Das Oxyacanthin ist sehr schwer zu entfärben, da das Berberin aus geistigen Lösungen nicht durch Thierkohle aufgenommen wird. — Das

Oxyacanthin ist ein weisses (gelbliches, bräunliches) sehr bitteres Pulver. Durch freiwillige Verdunstung der mit etwas Wasser versetzten alkoholischen Lösung kann man es in krystallinischen Rinden erhalten. Am Lichte bräunt es sich. In der Hitze giebt es erst Wasser, schmilzt und zersetzt sich dann unter Entwicklung ammoniakalischen Produkte. Es ist auch entzündlich und mit Flamme brennbar. In kaltem Wasser löst es sich fast gar nicht, etwas besser in kochendem, leicht in Alkohol, Aether und in warmen Oelen. Alle Lösungen reagiren deutlich alkalisch. Mit den Säuren verbindet es sich zu Salzen, von denen das schwefelsaure, salzsaure und salpetersaure leicht, die pflanzensauren dagegen schwer krystallisiren. Die wässerigen Lösungen der Salze werden von Alkalien, Gallustinctur, salpetersaurem Silber, Brechweinstein und Zinnchlorür weiss, von Goldchlorid gelblich, von Jod braunroth gefällt, von Eisensalzen, Bleisalzen und Kupfersalzen nicht verändert. — Concentrirte Schwefels. giebt mit Oxyacanthin eine braunrothe, in der Hitze schön roth, dann schwarzbraun werdende Lösung. Concentrirte Salpetersäure macht das O. harzig und rothbraun und löst es mit hochgelber, beim Erhitzen purpurroth werdenden Farbe auf. Kocht man einige Zeit mit etwas Salpetersäure, bis die rothe Farbe wieder gelb geworden ist, so entwickelt sich Salpetergas, es bildet sich Kleesäure und durch Verdünnung mit Wasser fallen gelbe Flocken nieder, welche in Ansehn, Geschmack und Verhalten in der Wärme dem Berberin gleichen und mit Essigsäure eine gelbe, durch Alkalien nicht fällbare Lösung geben.

30) Pfeilgiftalkaloid. In einem von Pörris aus Peru mitgebrachten Pfeilgifte (sogenannten Lamasgifte) hat Reichel eine alkalisch reagirende Substanz gefunden. Als er das alkoholische Extract dieses Giftes in Wasser löste, die Lösung durch Kohle entfärbte, mit Galläpfelinfusion fällt, den Niederschlag mit krystallisirter Oxalsäure behandelte, die entstandene Flüssigkeit durch Magnesia zersetzte und filtrirte, erhielt er eine alkalisch reagirende Flüssigkeit; man verdampfte, löste den Rückstand in Alkohol, verdampfte die Lösung und gewann so eine hellgelbe, unkrystallisirbare, hygroskopische, geruchlose, bitter schmeckende, alkalisch reagirende, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Substanz, welche sich in der Hitze unter Horngeruch zersetzte, Säuren sättigte, aber keine krystallisirbaren Salze gab, und aus ihrer Lösung durch kein anderes Reagens als Galläpfelinfusion gefällt wurde. — Der Mangel mehrerer entscheidenden Prüfungen, z. B. mit Salpetersäure, Schwefelcyankalium u. s. w., so wie der Umstand, dass das untersuchte Gift mehrere Jahre alt war, machen es unmöglich zu entscheiden, ob dieses Alkaloid wirklich ein eigenthümliches ist.

31) Pitayin. Peretti hat aus dem wässerigen Extracte der sogenannten *China Pitaya* durch Ausziehen mit Alkohol, Abdestilliren des Alkohols, Versetzen des wässerigen Rückstands mit Ammoniak, Behandlung des

Niederschlags mit Aether (welcher ein gerbsaures Salz auszieht) und des ungelösten Rückstandes mit kochendem Wasser, welches das Pitayin aufnimmt, dieses neue Alkaloid erhalten, welches nur in Verbindung mit Säuren bitter schmeckt über 100° schmilzt, zum Theil unverändert sublimirt, mit Schwefelsäure ein in farblosen Prismen krystallisirbares Salz giebt, welches 4 p. C. Schwefelsäure enthält.

32) Quassiin. Da dieser von Winckler und Wiggers untersuchte Stoff der *Quassia* Sulfosinapisin gelb färbt, so scheint es allerdings noch zweifelhaft, ob ihm geradezu die basischen Eigenschaften abgesprochen werden können; wir werden ihn indessen seiner übrigen Analogien halber bei den bitteren Extractivstoffen abhandeln.

33) Sanguinarin. Aus der Wurzel der *Sanguinaria canadensis* erhielt Dana durch Extraction mit absolutem Alkohol, Vermischen der Lösung mit Wasser und Ammoniak, Behandlung des ausgewaschenen rothen Niederschlags mit Thierkohle, Ausziehen des Gemenges mit Alkohol und Verdunsten der filtrirten alkoholischen Lösung eine weisse, oder perlgraue, bitter, deutlich alkalisch reagirende, in Wasser unlösliche, aber in Alkohol und Aether lösliche, mit den Säuren rothe Salze bildende Substanz.

34) Surinamin. Wenn man nach Hüttenschmidt das alkoholische Extract der Rinde von *Geoffraea surinamensis* mit Wasser auszieht, das Filtrat durch Bleiessig fällt, das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat abdampft, erhält man Surinamin. Aus der Mutterlauge gewinnt man noch mehr durch Digeriren mit Magnesia, Filtriren und weiteres Abdampfen. Das Surinamin bildet feine, weisse Nadeln von fadem Geschmack und ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Es zersetzt sich in der Hitze unter Entwickelung schwach alkalischer Produkte. Es löst sich sehr wenig in Weingeist, wenig in kaltem, reichlich in heissem Wasser. Mit rauchender Salpetersäure giebt es eine violette, dann schön blaue Flüssigkeit, welche sich allmählich von selbst unter Absatz von violetten Flocken entfärbt, von Schwefelwasserstoff schneller entfärbt, von Chlor wieder violet, von Alkalien und Zinnchlorür gelb, von schwefliger Säure und Eisenvitriol blassgrün gefärbt, beim Abdampfen blutroth wird und dann durch Verdünnung mit Wasser einen rothen Niederschlag giebt. In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Surinamin leicht die blassrothe Lösung giebt beim Abdampfen Krystallblättchen und aus der Mutterlauge lässt sich durch kohlensauren Baryt das Surinamin unverändert abscheiden. Auch die salzsaure Lösung giebt beim Abdampfen Nadeln. Kalilauge löst das Surinamin leicht auf. Die wässerige Lösung des Surinamins wird von Jod, Ammoniak, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Gallustinctur nicht verändert, von salpetriger Säure in der Wärme violet, dann grün, endlich gelb, von Chlor gleich blassgelb gefärbt. — Van Der Byll hält diese schon von Overduin bemerkte Substanz ohne hinreichenden

Grund nur für schwefelsaure Thonerde. — Eine Wirkung auf den Organismus scheint das Surinamin nicht zu haben.

35) Violin. Boullay will in der *Viola odorata* eine dem Emetin ähnliche Base gefunden haben, welche sicch vielleicht als Emetin, welches bekanntlich in andern Arten von *Viola* vorkommt, erweisen wird. Er zog aus dem alkoholischen Veilchenextracte durch Aether Fett und Chlorophyll aus, kochte den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und fällte die Lösung durch Bleioxydhydrat. Aus dem getrockneten Niederschlage zog er das Violin durch Alkohol aus. Es bildet ein blassgelbes Pulver, welches sich leichter in Wasser und schwerer in Alkohol auflöst als Emetin, das geröthete Lakmuspapier nicht bläut, sondern grünt, übrigens aber auch emetisch wirkt und durch Galläpfelinfusion gefällt wird. [Die Zahl der Substanzen, welche hin und wieder für alkalischer Natur gehalten worden sind, ist noch sehr gross, doch hat man Alle entweder als Bitterstoffe nicht basischer Natur, oder als Harze oder als Farbstoffe erkannt; ja man ist bei einigen z. B. dem Pikrotoxin, dem Rheia u. s. w. so weit gegangen, sie sogleich in die Säuren zu verweisen, was wir indessen oben auch nicht gebilligt haben. Man wird alle diese Stoffe entweder unter den extractiven Stoffen oder unter den Harzen und Farbstoffen wiederfinden. Thomson führt von solchen Stoffen selbst noch unter den Alkaloiden auf: Salicin, Narcein, Meconin, Parillin (identisch mit dem von Thomson schon unter den Säuren aufgeführten Smilacin), Cathartin, Thein. — Dass wir im Aether und einigen analogen Körpern Substanzen haben, welche unzweifelhafte Salze mit Säuren bilden, haben wir schon angeführt. Die Gründe, warum diese Stoffe hier nicht Platz finden können, sind dieselben, aus denen Zucker, Stärkmehl u. s. w. nicht unter die Säuren gestellt werden konnte.]

Anhang. Von der Nachweisung und Unterscheidung der Alkaloide im Allgemeinen.

[Will man sich überzeugen, ob in irgend einer Substanz ein Alkaloid enthalten ist, so wird man, wenn die Substanz fest ist, am besten thun, dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure auszuziehen, den erhaltenen Auszug durch Magnesia zu zersetzen und zu sehen, ob sich durch kochenden Alkohol aus dem Niederschlage eine alkalische Substanz ausziehen lässt; sollte gegründete Vermuthung eines flüchtigen Alkaloids vorliegen, so würde man die schwefelsaure Lösung abdampfen und mit Alkali destilliren. Nach den so gewonnenen Anhaltpunkten kann man dann eine der besonderern früher beschriebenen Methoden wählen, welche man für geeigneter hält. — Eine zweite allgemeine Methode ist die von Henry angegebene und bereits in der Einleitung zu den Alkaloiden und beim Gerbstoff beschriebene mittels Galläpfelaufguss. — Diese Letztere würde auch namentlich gut anwendbar

sein, wo es sich in Vergiftungsfällen um Nachweisung eines Alkaloids in den Contentis des Darmkanales handelt. Für diesen Zweck passen auch ziemlich allgemein die beim Morphin erwähnten Verfahrungsarten mit Essigsäure und mit doppeltkohlensaurem Kali. Im Allgemeinen ist indessen zu bemerken, dass die Nachweisung von Alkaloiden in solchen Fällen immer sehr schwierig und um so schwieriger ist, je länger das Gift im Körper verweilte, da das organische Gift verändert wird. Wo man gleichzeitig metallische Gifte vermuthet, würde man erst durch Alkohol oder Aether das Pflanzengift auszuziehen suchen müssen, da es durch die zu Nachweisung des metallischen Giftes nöthigen Operationen leicht zerstört werden könnte. — Für Unterscheidung der Alkaloide sind die allgemeinsten Kennzeichen, ausser Krystallisationsform, Geschmack, Löslichkeit u. s. w., aus dem Verhalten zu conc. Salpeters. conc. Schwefels, Chlor, Jods., Schwefelcyankalium zu entnehmen. Durch Anwendung dieser fünf Reagentien werden sich die Hauptalkaloide ziemlich sicher unterscheiden lassen. Die flüchtigen Alkaloide sind schon durch ihre Flüchtigkeit leicht erkennbar, eben so die Gruppe der pupillenerweiternden Alkaloide durch ihre characteristische Einwirkung auf die Pupille. Schwieriger ist die Unterscheidung einzelner sehr nahe verwandter Pflanzenbasen und nur durch vollständige Vergleichung der Eigenschaften möglich. Da diese Eigenschaften von uns möglichst vollständig angegeben worden sind, auch die Zahl der öfter vorkommenden Alkaloide nicht bedeutend ist, verweisen wir, um Wiederholungen zu vermeiden, auf die einzelnen Abschnitte. Gewöhnlich wird die Aufsuchung der Alkaloide sehr erschwert durch die geringe Menge, in welcher sie vorkommen.]

Dritte Classe.

Indifferente Pflanzenstoffe*).

Capitel I.

Extractive Stoffe.

[In dieser, von Thomson nicht aufgestellten, vielleicht auch in ihrem Bestande nicht sehr haltbaren Abtheilung vereinigen wir alle, weder saure, noch alkalische Stoffe, welche — ohne als Harz oder Farbstoff characterisirt

*) Die Benennung „indifferente Pflanzenstoffe" muss nicht so genau genommen werden, da die meisten Körper dieser Classe keineswegs

zu sein, als die wirksamsten Bestandtheile der sogenannten Pflanzenextracte angesehen werden müssen, also nicht allein die eigentlichen bittern Extractivstoffe, sondern auch Alles, was man als kratzenden, narkotischen, scharfen u. s. w. Extractivstoff aufgeführt hat und mehrere früher für Säuren oder Basen gehaltene Stoffe. Praktisch scheint diese Zusammenfassung begründet und nicht unwichtig zu sein. Ebenfalls mehr auf praktischem Grunde beruht es auch, wenn wir die grosse Zahl der in diese Abtheilung gehörenden Stoffe in folgende einzelne Gruppen vereinigen: a) den Säuren verwandte Extractivstoffe; b) den Alkaloiden verwandte; c) narkotische; d) scharfe; e) bittere — welche sich nicht unpassend in salicinähnliche und rein bittere trennen lassen; f) süssliche.]

A. Den Säuren verwandte Extractivstoffe*).

1) Senegin (Senegin Gehlen's, Polygalin, Isolusin und Polygalasäure Peschier's; kratzender Extractivstoff der Senega nach Pfaff; *acide polygalique* von Quevenne, *polygalic acid* Thomsons).

[Die Wurzeln der *Polygala Senega* und *Polygala virginica* enthalten ein eigenthümliches Princip, welches erst die neuere Zeit uns im reinen Zustande kennen lehrte. Früher hat man es öfter in unreiner Gestalt gesehen und daher unter verschiedenen Namen aufgeführt. Was zuerst die *Polygala Senega* anlangt, so fand Gehlen zuerst, dass das alkoholische Extract dieser Wurzel, wenn man es durch Aether von Weichharz befreit hat, in Wasser eine süssliche und kratzend schmeckende Substanz (Seifenstoff, von Pfaff als unreiner kratzender Extractivstoff anerkannt) abgebe, während eine andere Substanz, das Senegin, zurückbleibe. Dieses Senegin, dessen Unlöslichkeit

---

vollkommen indifferent gegen Säuren und Basen sind — nur sind sie an sich weder als Säuren, noch als Basen zu erkennen. Uebrigens werden auch, wie schon erwähnt wurde, im Zusammenhange mehrerer Verbindungsreihen dieser Classe (denn hier finden wir eben die der neueren Chemie angehörenden Verbindungsreihen gemeinschaftlicher Radikale, was diese Classe zu der interessantesten macht) einige unzweifelhafte Säuren aufgeführt werden müssen. Anm. des Uebers.

*) Diese Abtheilung der Extractivstoffe umfasst mehrere, welche von Thomson geradezu unter die Säuren gestellt werden, so das Senegin (*Polygalic acid*), den Schillerstoff (*bicoloric acid*), das Pikrotoxin, Santonin, Smilacin. Namentlich finden wir in dieser Abtheilung Alles das vereinigt, was früher nach Pfaff's Vorgange kratzender Extractivstoff genannt wurde; das Senegin, Saponin, Santonin, Scaptin, Smilacin und der Primelkratzstoff gehören unter diese Rubrik. Anm. des Uebers.

in Wasser von Pfaff und Trommsdorff nicht anerkannt wurde (nach letzterem giebt es mit Wasser eine schäumende, beim Erhitzen klar werdende Lösung), ist im trockenen Zustande hart, spröde, braun, schmeckt scharf und kratzend, löst sich in Weingeist, namentlich verdünntem, zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit, ist nicht schmelzbar, aber in der Hitze zersetzbar, wird von Alkalien und von Salpetersäure aufgelöst. Gmelin bringt es zu den Harzen. Pfaff vereinigte es mit seinem kratzenden Extractivstoff (s. Saponin). Dulong konnte ausser dem durch Aether ausziehbaren Harze keine in Wasser unlösliche harzige Substanz im alkoholischen Extracte der Senega finden. Dagegen erhielt er durch Ausziehen des wässerigen Extractes mit Weingeist, Fällung der Lösung mit Bleizucker u. s. w. auf sehr umständlichem Wege einen bittern, scharfen Extractivstoff, welcher in Wasser und Weingeist löslich, durch Gälläpfeltinctur fällbar war, was Trommsdorff auch an Gehlen's Senegin beobachtete. — Peschier zog die Senega mit heissem Alkohol aus, liess aus der Lösung sich zuerst das Harz ausscheiden, verdünnte dann mit Wasser, wobei sich ein Stoff, den er Polygalin nennt, ausschied, filtrirte und dampfte ab; den Rückstand nannte er Isolusin. Beide Stoffe schmeckten scharf und bitter, und waren nach dem Trocknen harzartig, glänzend, nicht ungefärbt; das Isolusin löste sich aber klar in Wasser auf, während das Polygalin nur eine trübe Lösung gab. Auch die von Peschier aufgefundene Polygalasäure hatte ähnliche Eigenschaften. — Aus der *Polygala virginica* erhielt Feneulle durch Fällung des Decoctes mit Bleizucker u. s. w. nur einen in Wasser und Alkohol löslichen, durch Galläpfelinfusion fällbaren bitter scharfen Extractivstoff. — Schon Pfaff und Buchholz hielten die hier auftretenden beiden, scheinbar durch verschiedene Löslichkeit in Wasser verschiedenen, Stoffe für ein und denselben und vereinigten sie sogar mit dem bald zu beschreibenden Saponin — mit welchem sie durch Geschmak und die Eigenschaft mit Wasser schäumende Lösungen zu geben, Aehnlichkeit haben. Pfaff nannte die vereinigte Gruppe kratzenden Extractivstoff, Buchholz Senegin. — Neuerdings hat nun Quevenne zuerst nachgewiesen, dass *Polygala Senega* und *virginica* ganz dieselbe Zusammensetzung haben und dass darin allerdings ein besonderer Stoff existirt, welcher in verschiedentlich verunreinigter Form die Grundlage aller bisher erwähnten Stoffe zu sein scheint, aber vom Saponin, trotz naher Verwandschaft, zu unterscheiden ist. In reiner Gestalt ist er völlig in Wasser löslich und wird von Quevenne wegen mehrerer, weiterhin zu erwähnender Eigenschaften *acide polygalique* genannt. Wir nennen ihn Senegin.]

Quevenne erhielt das Senegin folgendermassen: das etwas concentrirte wässerige Decoct der Wurzel wurde durch Bleizucker gefällt, filtrirt, nach Entfernung des Bleiüberschusses abgeraucht, der Rückstand mit Alkohol behandelt (wobei Gummi und ein pflanzensaures Kalksalz zurückblieben), der

Alkohol abdestillirt, aus dem Rückstand durch Aether ein bitteres Weichharz ausgezogen, das Ungelöste in Wasser aufgenommen, wieder mit Bleiessig behandelt und aus den Niederschlägen durch Alkohol das Senegin ausgezogen. Neuerdings zieht Quevenne das mit Alkohol von 33° erhaltene Extract der Wurzel mit Aether aus, rührt den Rückstand mit Wasser an und schlägt durch Alkoholzusatz das Senegin nieder, welches durch Wiederauflösung in Alkohol, Behandlung mit Thierkohle u. s. w. gereinigt wird.

Das Senegin ist ein weisses Pulver, dessen scharfer und kratzender Geschmack nur allmählig hervortritt, es erregt Niesen, verändert sich nicht an der Luft, zersetzt sich erst bei 200° ohne stickstoffige Produkte zu liefern, löst sich in Wasser, namentlich in heissem, zu einer beim Schütteln schäumenden Lösung, welche etwas sauer reagirt und sich an der Luft gut hält. Weniger wird es von Alkohol, gar nicht von Aether und Oelen aufgelöst. Alkalien heben die saure Reaction auf und wirken auflösend, sie verbinden sich mit dem Senegin zu neutralen, durchaus nicht krystallisirbaren, auflöslichen Verbindungen, deren Lösungen, wenn sie völlig neutral sind, nur Bleisalze und Quecksilberoxydulsalze, dagegen bei vorwaltender Basis auch andere Metallsalze fallen. Bleizucker und Galläpfelinfusion fällen auch die wässerige Seneginlösung, andere Salze wirken nicht darauf. Schwefelsäure fällt das Senegin aus seiner wässerigen Lösung gallertartig, schwach röthlich; Salpetersäure nach einiger Zeit gelb. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Senegin anfangs gelb, löst es aber später mit rother, in violet übergehender — zuletzt unter Bildung eines grauen Niederschlages verschwindender — Färbung auf. Salpetersäure giebt eine gelbe Lösung, beim Erhitzen wird Oxalsäure und Pikrinsalpetersäure gebildet. — [Rührt man Senegin in der Kälte mit 30 Theilen Salzsäure an, so quillt es zu einer gallertartigen, grünlichen Masse auf und verwandelt sich in einen sauren, in Wasser unlöslichen Körper, welcher auch erhalten wird, wenn man eine Lösung des Senegins in Kali durch Salzsäure fällt. In der Wärme tritt theilweise Zersetzung ein. Dieses veränderte Senegin nennt Quevenne *acide polygalique modifié*. Durch Auflösen in Alkohol gereinigt, stellt es eine gelblichweisse, schwach bittere, in Wasser ganz unlösliche, in Alkohol lösliche Masse dar, deren Lösung sauer reagirt, von Gallustinctur und den meisten Metallsalzen gefällt wird, und bei Wasserzusatz gallertartig coagulirt. Zur Krystallisation ist dieses veränderte Senegin, welches von Schwefelsäure nur schwach violet gefärbt wird, ebenfalls nicht zu bringen. — Dieses Verhalten zur Salzsäure ist das wesentlichste Unterscheidungszeichen zwischen Senegin und Saponin, welches letztere unter gleichen Umständen eine Säure von etwas anderen Eigenschaften liefert. Quevenne meint, es sei möglich, dass dieses modificirte Senegin — welches eine eigentliche Säure darstelle — in der Pflanze schon gebildet und zwar mit irgend einem bitteren Stoffe verbunden, als das vorkomme,

was oben Senegin genannt wurde — so dass es also durch die Salzsäure nicht gebildet, nur ausgeschieden werde. — Das Senegin besteht nach einer Analyse von Quevenne aus 55,7 C, 7,5 H, 36,8 O, was etwa der Formel $C_{11} H_{16} O_{11}$ entspricht. Die durch Salzsäure entstandene Modification ist nicht untersucht worden.*].

2) Saponin (Seifenstoff Gehlen's, kratzender Extractivstoff Pfaff's, *Struthiin* Bley's, *Saponine, Saponin).*

[Eine ziemliche Anzahl von Pflanzentheilen hat die Eigenschaft, mit Wasser zu schäumen und sich auf ähnliche Weise wie Seife benutzen zu lassen; in vielen dieser Pflanzentheile ist bereits ein und dieselbe Substanz, welche man Saponin oder Seifenstoff, Pfaff wegen ihres kratzenden Geschmackes, kratzenden Extractivstoff nannte, als Ursache dieser Erscheinung nachgewiesen worden, so dass man dieselbe mit grossem Rechte auch in allen anderen Pflanzen vermuthen könnte, welche diese Erscheinung zeigen. Das Senegin ist einer der wenigen Stoffe, welcher in dieser Eigenschaft mit dem Saponin übereinkommen; und vielleicht wird es sich noch zeigen, dass beide identisch sind, wie denn Pfaff und Buchholz bereits beide vereinigt haben (s. Senegin). Bis jetzt ist das Saponin beobachtet worden in der Wurzel von *Saponaria officinalis* (von Buchholz), von *Gypsophila Struthium* (durch Bley, welcher dem Saponin ohne Noth den Namen Struthiin gab und später durch Bussy), in den Früchten mehrerer Sapindusarten und den Rosskastanien (von Fremy). Uebrigens aber zeigen noch viele Wurzeln (*Lychnis chalcedonica, Arnica montana, Aesculus Pavia*), Blätter (mehrerer *Agaven*, Aloëarten und *Caricae*), Rinden (Arten von *Quillaja**) und *Inga*) die seifenähnliche Eigenschaft.

Schrader, Braconnot und Buchholz erhielten das Saponin durch Ausziehung des wässerigen Seifenwurzelextractes mit Alkohol oder des Alkoholextractes mit Wasser, oder auch durch Fällung des Decoctes mit Bleizucker, Filtriren, Entfernen des Bleis und Abdampfen. Es enthält so noch einige Salze. — Bley befreite seine Wurzeln erst durch Aether von Fett, zog sie

---

*) Das Senegin wirkt nach Versuchen von Quevenne schon in kleiner Gabe brechenerregend, in grösserer als ein wirksames scharfes Gift. Es hat ohne Zweifel den Hauptantheil an den Wirkungen der *rad. Senegae*, über deren andere Bestandtheile und Anwendungart im letzten Abschnitte das Nähere zu suchen ist. Anm. des Uebers.

*) Der von Henry und Plisson in der *Quillaja Saponaria* aufgefunden scharfe, schäumende Stoff ist offenbar dem Saponin identisch, aber noch nicht rein. Anm. des Uebers.

dann mit Alkohol aus und destillirte den Alkohol ab. Bei vorsichtiger Verdunstung des Rückstandes setzt sich das Saponin ab.] — Bussy zog das Saponin ebenfalls unmittelbar durch Kochen der Wurzel mit Alkohol aus, filtrirte und liess erkalten. Das abgesetzte Saponin wurde zwischen Fliesspapier ausgepresst. Die Mutterlaugen kann man abdampfen und durch Alkohol noch mehr Saponin ausziehen. — Fremy erhielt sein Saponin durch Ausziehung der gepulverten Rosskastanien mit kaltem Alkohol.

Was die Eigenschaften anlangt, so hatten Buchholz und Bley kein ganz reines Saponin vor sich; selbst Fremy's Saponin war noch etwas gefärbt und enthielt noch etwas Fett und eine andere bittere krystallinische Substanz*); indessen stimmen die von ihnen bemerkten Eigenschaften, mit Ausnahme der Farbe, welche sie gelb-braun, und der Consistenz, welche sie mehr harzartig fanden, mit der von Bussy am reinen Saponin bemerkten hinreichend überein.] — Reines Saponin ist weiss, unkrystallisirbar, schmeckt scharf, (zuerst süsslich nach Buchholz und Bley), reizt als Pulver zum Niesen, ist nicht flüchtig, aber in der Hitze, ohne stickstoffige Produkte zu liefern) zersetzbar und brennbar, wobei in der Regel noch etwas unorganischer Rückstand bleibt, giebt mit Wasser in allen Verhältnissen etwas trübe, beim Schütteln stark schäumende, (nach Buchholz sauer reagirende, braun werdende und Flocken absetzende) Lösungen, welche von Alkalien nicht verändert (nach Buchholz verdunkelt) von neutralem essigsaurem Blei, Kalkwasser, Sublimat und Galläpfelinfusion (Buchholz und Braconnot geben das Gegentheil an) nicht gefällt, aber von Barytwasser und basisch essigsaurem Blei weiss gefällt werden. In Alkohol ist das Saponin um so weniger löslich, je concentrirter er ist; in absolutem Alkohol löst es sich nach Bley gar nicht, nach Bussy wenig. Aether wirkt nicht lösend. Verdünnte Säuren verhalten sich wie Wasser. Concentrirte Schwefelsäure wirkt nach Quevenne auf Saponin ganz wie auf Senegin — färbt es gelb und löst es mit violetter Farbe auf. Concentrirte Salpetersäure coagulirt das Saponin erst eiweissartig, dann wirkt es unter Stickstoffoxydentwicklung zersetzend und erzeugt eine gelbe, aus Alkohol krystallisirbare und kohlensaure Alkalien unter Aufbrausen, mit rother Farbe auflösende Substanz; Schleimsäure, Oxalsäure und eine nicht krystallisirende gelbe Säure. — Bussy fand das Saponin aus 51,0 C, 7,4 H, 41,6 O bestehend $= C_{13} H_{21} O_9$. Zwei Verbindungen mit Bleioxyd enthielten 61,6 und 72,8 p. C. Bleioxyd. Die Zusammensetzung weicht also ziemlich von der des Senegins ab.

---

*) Ist diese in den Rosskastanien gefundene Substanz vielleicht identisch mit jenem krystallisirbaren Bitterstoffe, welchen Osborne in der Wurzel der *Saponaria officinalis* vor dem Blühen fand? S. Saponaria-Bitter. Anm. des Uebers.

[Wenn man nach Fremy Saponin aus Rosskastanien mit Salzsäure übergiesst, so löst es sich auf, ohne gallertartig aufzuquellen, aber die Lösung lässt beim Erwärmen oder auch bei längerem Stehen eine weisse, saure Substanz fallen, welche ebenfalls erhalten wird, wenn man Saponin mit Aetzkali in der Wärme behandelt, die Masse mit Alkohol auszieht, die Lösung krystallisiren lässt, die Krystalle (saponinsaures Kali) in Wasser löst und die Lösung durch Salzsäure fällt, wobei ein ebenfalls nicht gallertartiger Niederschlag entsteht. Doch soll sich aus dem Saponin der *Saponaria* diese Säure nur durch Einwirkung starker Säuren in der Hitze bilden. Sie bildet eine weisse, körnig krystallinische, nicht bitter schmeckende, in der Wärme nicht schmelzbare, aber zersetzbare Masse, welche sich schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol, gar nicht in Aether löst, von Salpetersäure in ein gelbes Harz verwandelt wird. Sie besteht im Mittel aus 57,2 C, 8,5 *H*, 34,3 O und hat ein Atomgewicht = 6944; Formel C_{26} H_{92} O_{24}; das durch Salpetersäure gebildete gelbe Harz enthält eben so viel Kohlenstoff und Wasserstoff, aber mehr Sauerstoff. Fremy nennt die Säure wegen des Ursprunges des von ihm benutzten Saponins *acide esculique*, Aesculinsäure. Der Name Saponinsäure dürfte jedoch zweckmässiger sein. — Die Salze der Saponinsäure sind meist saure und nur sehr schwer neutral zu erhalten; sie werden selbst von Kohlensäure zerlegt. Die alkalischen Salze sind in Wasser und Alkohol löslich, können aber nur aus letzterer Lösung krystallisiren. Die Salze mit Baryt, Kalk, Strontian, Bleioxyd und Kupferoxyd lösen sich nur in Weingeist und krystallisiren zum Theil ebenfalls in perlmutterglänzenden Schuppen. — Die Saponinsäure kommt sonach mit dem modificirten Senegin, welchem eigentlich der Name Polygalasäure zukäme, eben so überein, wie Saponin mit Senegin. Nur der Geschmack und die Fähigkeit einen gallertartigen Zustand anzunehmen unterscheiden beide; vielleicht auch die einigermassen stattfindende Löslichkeit der Saponinsäure in Wasser. Ueber das Verhältniss der Saponinsäure zum Saponin stellt Quevenne dieselbe Betrachtung an, wie beim Senegin. Es wäre wünschenswerth diese so nahe verwandten Stoffe durch eine genaue analytische Arbeit entweder bestimmter geschieden oder vereinigt zu sehen.]

3) Pikrin (le Royer's Digitalin).

[Beim Digitalin ist erwähnt worden, dass le Royer, Planiawa und Andere einen eigenthümlichen Stoff aus dem Fingerhutblättern dargestellt und Digitalin genannt haben, welcher keinesweges alkalisch ist. Dieser Stoff, welchen jene Chemiker auf die bereits angedeutete Weise erhielten, ist später von Radig in reinerer Gestalt dadurch erhalten worden, dass er die wässerige Lösung des wässerigen Fingerhutextractes mit Aether wiederholt schüttelte,

die ätherischen Auflösungen mit Wasser versetzte und den Aether abdestillirte. Der sauer reagirende Rückstand wurde vom Chlorophyll abfiltrirt, mit Bleioxyd digerirt, wieder filtrirt, abgedampft, mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterliess beim Verdunsten eine krystallinische, gelbbraune, stark bittere, hygroskopische, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Masse, deren Lösung von Sublimat und Bleizucker, aber nicht von kohlensaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd gefällt wurde. RADIG nennt den Stoff Pikrin. — Höchst wahrscheinlich hatte TROMMSDORFF ganz denselben Stoff vor sich, als er das alkoholische Extract des Digitalissaftes mit Aether in der Kälte erschöpfte, den Aether abdestillirte, den Rückstand mit Wasser versetzte, filtrirte, verdunstete, die ausgeschiedene ölig-harzige Masse vollends eintrocknete. Er fand sie ebenfalls hygroskopisch, in Wasser, Alkohol und Aether löslich, die wässerige Lösung dunkelgelb, widrig bitter, sauer reagirend, durch basisch essigsaures Blei und Galläpfeltinctur fällbar, nicht aber durch Jod, Ammoniak, Brechweinstein, Eisenvitriol und salpetersaures Silber. Beim Abdampfen in der Wärme veränderte sich TROMMSDORFF's Substanz zum Theil, denn beim Wiederauflösen in Wasser blieb allemal eine geschmacklose, schwarzbraune, leicht schmelzbare, brennbare, in Wasser und Aether unlösliche, in Alkohol und Alkalien lösliche harzige Masse zurück.]

4) Skaptin (kratzender Extractivstoff der Digitalis).

[RADIG fand sowohl in den Mutterlaugen des nach seiner Weise dargestellten Pikrins, als auch in der Flüssigkeit, aus welcher er durch Salzsäure und kohlensaures Kali das Digitalin ausgefällt hatte, einen braunen Stoff, welcher sich aus dem Abdampfungsrückstande dieser Flüssigkeiten durch Alkohol ausziehen und durch Behandlung mit Aether fast allen Geschmackes berauben lässt, aber ein lebhaftes Kratzen im Halse erregt. Er soll essigsaures Eisenoxyd enthalten. Weitere Versuche scheinen damit nicht angestellt worden zu sein.]

5) Primelkratzstoff HUENEFELD's.

[Wenn man nach HUENEFELD die Wurzel von *Primula veris* mit Weingeist oder Wasser auszieht, die bitterlich kratzend schmeckende Tinctur durch Abdampfen und Erkaltenlassen zur Krystallisation bringt, die aus Primulin (s. d.) und Kratzstoff bestehenden Krystalle wieder in schwachem Weingeist löst, die Lösung mit basisch essigsaurem Blei behandelt und den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man durch Abdampfung der filtrirten Flüssigkeit einen kratzend schmeckenden, scharf und seifenartig riechenden, mit Wasser schäumenden Stoff, welcher durch Galläpfelinfusion

nicht gefällt wird und sich dadurch vom Senegin unterscheidet, dem er sonst sehr ähnlich ist.]

6) Santonin (Cinin; *Santonin*).

[Die unter dem Namen *semen Cinae* bekannten Blumenspitzen mehrerer Arten *Artemisia* (*Art. santonica*, *judaica* u. s. w.) sind schon mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen, doch hat uns erst die neuere Zeit völlig über die wirksamen Bestandtheile derselben aufgeklärt. Trommsdorff erhielt bei seinen Versuchen ein bitteres Harz und einen in Wasser löslichen bittern Extractivstoff, welche beide, jedoch ersteres mehr, von dem wirksamen Bestandtheile enthalten. Unter den von Wackenroder bei seiner Analyse des Wurmsamens aufgefundenen Stoffen sind es die braune, bittre, harzige Substanz und namentlich das durch Alkohol erhaltene Weichharz, welche das Santonin enthalten*). Mit dem Namen Santonin belegte nämlich Oberdoerfer zuerst das von Kahler und Alms in dem ätherischen oder spirituösen Auszuge des Wurmsamens entdeckte krystallisirbare Princip. Kahler Alms und Oberdoerfer bereiteten sämmtlich das Santonin durch Extraction des Wurmsamens mit Aether. Kahler liess es durch freiwillige Verdunstung des Aethers krystallisiren und reinigte dann die Krystalle durch Wiederauflösung in salzsäurehaltigem Alkohol und nochmalige Krystallisation. Oberdoerfer destillirte den Aether von der mit etwas Wasser verdünnten und durch längeres Stehenlassen geklärten Lösung zur Hälfte ab, filtrirte dann, um den gebildeten Absatz abzuscheiden, destillirte weiter, liess den Rückstand freiwillig verdunsten, sonderte die ausgeschiedenen Krystalle theils mechanisch, theils durch Abspülen mit Alkohol, konnte aber aus dem übrigen dicken Extracte nichts weiter ausscheiden. Alms verfuhr ähnlich, reinigte aber sein Santonin durch Behandlung mit Aether, in welchem das begleitende Harz leichter löslich, das Santonin aber doch auch hinreichend löslich ist, um auf diese Weise grösstentheils verloren zu gehen. — Später bereitete Merck das Santonin so, dass er den Wurmsamen mit wässerigem Alkohol auszog, den Auszug mit Kalk schüttelte, filtrirte, die Lösung zur Krystallisation verdunstete und die Krystalle durch Wiederauflösen und Behandeln mit Thierkohle reinigte. — Alle früheren Beobachter, mit Ausnahme Merck's, erhielten eine strohgelbes Santonin, welches also nicht ganz rein war; die unbedeutenden Abweichungen in den, sonst sehr übereinstimmend angegebenen Eigenschaften

*) Von diesen gemengten Extracten des Wurmsamens wird in der letzten Abtheilung weiter die Rede sein; so wie auch von der durch Trommsdorff für Essigsäure erkannten freien Säure des Wurmsamens. Anm. des Uebers.

(denn die früher angenommene Unlöslichkeit in Wasser wurde bald widerlegt) sind daraus erklärlich. — TROMMSDORFF d. J. hat zuerst eine vollständige Untersuchung des reinen Santonins geliefert, aus welcher hervorgeht, dass dasselbe in seinen Eigenschaften den Säuren und zwar, nach LIEBIG's Bemerkung, besonders den fetten Säuren (unter welche es THOMSON geradezu stellt) sehr nahe stehe — so dass man es, wenn anders die Angabe von ETTLING, dass die weingeistige Santoninlösung sauer reagire, sich bestätigt, wohl unter die Säuren stellen könnte.]

Zu Darstellung des Santonins mischt man nach TROMMSDORFF 4 Theile gepulverten Wurmsamens mit 1½ Theilen trocknen Kalkhydrats und zieht das Gemenge dreimal mit 16—20 Theilen Weingeist von 0,93—0,94 in Digestionswärme aus, destillirt von den Auszügen ⅔—¾ des Alkohols ab, filtrirt den Rückstand, dunstet die Lösung (welche Santonin-Kalk enthält) zur Hälfte ab versetzt sie noch warm mit Essigsäure in Ueberschuss und lässt erkalten. Das Santonin setzt sich, mit einem braunen, harzigen Körper vermischt, in federigen Krystallen ab; die Mutterlaugen geben, weiter verdunstet und mit Wasser versetzt eine zweite Ausscheidung. Das gesammte unreine Santonin reibt man wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol, um das Harz zu entfernen, sammelt es auf einem Filter, wäscht es mit kleinen Mengen kalten Alkohols bis zur Farblosigkeit aus, löst es in 8—10 Theilen kochenden Alkohols von 80 p. C., setzt Thierkohle zu, filtrirt kochendheiss und lässt erkalten. Das Santonin schiesst in Krystallen an. — Aus den alkoholischen Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen erhält man noch etwas Santonin, wenn man zur Trockne abdampft, den Rückstand in Kali löst, die Lösung mit Wasser verdünnt, durch Essigsäure in Ueberschuss das Harz fällt, filtrirt, etwas concentrirt und krystalliren lässt.

Das reine Santonin krystallisirt bald in platten, sechsseitigen, abgestumpften Prismen, bald in Tafeln, Blättern, federförmig und strahlig gruppirten Nadeln (Doppelpyramiden mit rhombischer Basis nach ALMS), von Perlmutterglanz bis Seidenglanz, ohne Farbe, Geruch und Geschmack — wenigstens tritt erst nach längerem Kauen etwas Bitterkeit hervor. Am Lichte färbt es sich schnell gelb und zwar gleich gut im *Vacuo* oder unter Wasser, Weingeist u. s. w., wie an der Luft. Die Krystalle bekommen dabei Risse. Spec. Gew. = 1,247. Es schmilzt, ohne Wasser zu verlieren, bei 135—136° und kann bei etwas höherer Temperatur unzersetzt in Nadeln sublimirt werden; durch etwas zu hohe Temperatur erhält man ein gelbes, nicht krystallinisches Sublimat, welches sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether und Alkalien löst und durch freie Alkalien intensiv carminroth gefärbt wird. Es ist brennbar mit heller, russender Flamme. Es löst sich in 4—5000 Th. kalten, 250 Theilen kochenden Wassers, 43 Theilen kalten und 2,7 Theilen kochenden Alkohols von 0,848, 280 Theilen kalten und 10 Theilen kochen-

den Branntweins von 0,928, 75 Theilen kalten und 42 Theilen kochenden Aethers, auch in fetten und flüchtigen Oelen. Die alkoholische Lösung ist sehr bitter und reagirt nach ETTLING sauer, was TROMMSDORFF nicht bemerkte. Chlor und Jod wirken in der Hitze zersetzend auf Santonin und erzeugen damit Substanzen, welche sich in Alkalien mit resp. rother und gelber Farbe lösen und kein Chlor oder Jod enthalten. Mit Schwefel lässt sich Santonin nicht zusammenschmelzen. In Schwefelsäure löst sich das Santonin ohne Färbung oder sonstige Veränderung auf, in der Hitze oder mit der Zeit tritt aber Färbung und Zersetzung ein. Salpetersäure wirkt in der Kälte wie Wasser, bei anhaltendem Kochen erzeugt sie Oxalsäure und eine bittere, durch Wasser fällbare Substanz; ähnlich verhält sich Salzsäure; Essigsäure wirkt auch in der Wärme nur auflösend, aber in sehr reichlicher Menge. Von Galläpfelinfusion wird die heiss gesättigte wässerige Santoninlösung gelb gefällt. Nicht verändert wird sie von Jodsäure, Gallussäure, Oxalsäure, Brechweinstein, Chlorbaryum, chromsaurem Kali, phosphorsaurem Natron, Jodkalium, Salmiak, schwefelsaurer Magnesia, Eisenchlorid, Blutlaugensalz, Goldchlorid, Platinchlorid, salpetersaurem Silber, salpetersaurem Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid, schwefelsaurem Kupferoxyd, Zinnchlorür, und Leimlösung. Mit den Alkalien und vielen Metalloxyden verbindet sich das Santonin, jedoch mit so schwacher Verwandschaft, dass die gesättigten Lösungen der Verbindungen beim Kochen sich zersetzen und die Base fallen lassen. Viele dieser Verbindungen färben sich roth, wenn man sie auf eine gewisse Temperatur erhitzt (die Thonerdeverbindung thut es nicht), was von der oben erwähnten Veränderung des Santonins in der Hitze und der Einwirkung der Basen auf das Produkt (welches BERZELIUS für dem Rhein nahe verwandt — vielleicht für künstliches Rhein — hält) seinen Grund hat. — Von diesen Verbindungen sind die meisten in Alkohol, viele auch in Wasser löslich. In Wasser lösen sich leicht die Verbindungen mit Alkalien, alkalischen Erden, Silberoxyd und Quecksilberoxyd, schwer die mit Bleioxyd, Zinnoxyd, Eisenoxydul, Kupferoxyd, gar nicht die mit Thonerde, Eisenoxyd, und Quecksilberoxydul. In Alkohol schwer löslich sind die Verbindungen der alkalischen Erden; nur in Alkohol löslich die Quecksilberoxydulverbindung — auch in Alkohol unlöslich das Eisenoxyd-Santonin. Krystallisirbar sind: in Prismen das Santonin-Natron, in Nadeln: Santonin-Kalk, Santonin-Baryt, Santonin-Bleioxyd; undeutlich krystallisirbar sind die Kali- und Zinkoxyd-Verbindung; nur in Auflösung bekannt die Ammoniakverbindung. Alle diese Verbindungen sind farblos. Weisse Niederschläge bilden die Thonerde, Zinkoxyd, Eisenoxydul, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, einen isabellgelben Eisenoxyd, einen blassblauen Kupferoxyd. Viele dieser Niederschläge fallen nur aus ganz concentrirten Lösungen nieder. Mehrere verändern sich am Lichte. Das Santonin-Natron hält sich ganz unverändert. — Am merkwür-

digsten ist das Santoninkali; man erhält es durch Kochen von Santonin mit Kalilauge, (in der Kälte findet keine Einwirkung Statt), bei gewisser Concentration scheidet es sich in gelben, ölartigen Tropfen aus, welche beim Erkalten krystallinisch erstarren. Man kann es aber auch erhalten durch Auflösung von Santonin in kohlensaurem Kali, Verdunsten der Lösung, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Verdampfen. Es bildet eine gelblichweisse, undeutlich krystallinische, zerfliessliche, alkalisch reagirende und schmeckende, in Alkohol und Wasser lösliche Masse, deren Lösung durch Kochen zerlegt wird und dann Santonin auskrystallisiren lässt. — Behandelt man Santonin mit Kali und schwachem Alkohol so erhält man eine carminrothe Färbung, welche nach erfolgter Verbindung wieder verschwindet. Dieselbe Erscheinung zeigen auch, mit Beihülfe von Alkohol, mehrere Basen. Ein durch Einwirkung des Lichtes gelb gewordenes Santonin erzeugt unter gleichen Umständen eine gelbe Färbung, welche indessen in diesem Falle auch ohne Alkohol bei der Verbindung mit Alkalien eintritt. Zersetzt man eine solche, sonst den anderen ganz gleichende, Verbindung des gelb gewordenen Santonins durch eine Säure, so fällt weisses, ganz unverändertes Santonin nieder. Aus der geistigen Lösung des am Lichte gelbgewordenen Santonins fällt Wasser ein weisses Santonin, welches unter den angegebenen Umständen die rothe Farbenerscheinung nicht zeigt. Trommsdorff glaubt hiernach, dass drei verschiedene Modificationen des Santonins (A, B und C-Santonin) angenommen werden können.

Das Santonin besteht nach Ettling, Laubenheimer, Trommsdorff und Liebig im Mittel aus 73,5 C, 7,4 H, 19,1 O, was der Formel $C_{15} H_6 O$ entspricht. Das Atomgewicht wäre nach einer Untersuchung des Santoninkalkes 6596, also 12 mal grösser, als das der Formel entsprechende.

7) Smilacin (Folchi, Pariglin Pallota, Salseparine Poggiale und Thubeuf, Parillinsäure Batka; Chinovabitter von Winkler und Buchner jun.? *Salseparine* der Franzosen, *Smilacin* und *Parillin**) Thomson's).

Pallota zog zuerst aus der Wurzel von *Smilax Sarsaparilla* (*rad. Sarsaparillae*) ein eigenthümliches Princip aus, welches er *Pariglina* nannte. Er erhielt es durch wiederholte Auskochung der Wurzel mit Wasser, Ver-

*) Dass Thomson das Parillin p. 278 seines Buches besonders aufführt, nachdem er früher schon die Identität desselben mit dem Smilacin ausdrücklich erwähnt hat, beruht wohl auf einem Missverständnisse.
Anm. des Uebers.

mischung mit Kalkmilch im Ueberschuss und Ausziehen des Niederschlages durch Alkohol. Er glaubte an diesem Stoffe alkalische Reaction, Fähigkeit Säuren zu sättigen u. s. w. entdeckt zu haben — erwähnt aber schon, dass er aus seinen Lösungen von Säuren und Chlorcalcium gefällt werde. — Später gab Folchi an, dass das mit Thierkohle behandelte und filtrirte wässerige Decoct der Sarsaparille beim Abdampfen einen krystallinischen Stoff liefere, den er Smilacin nannte. — Batka zog das wässerige Sarsaparillenextract mit Alkohol aus, verdampfte die Lösung und erhielt nach Ausziehung des Rückstandes mit Wasser einen weissen, krystallinischen, mit Wasser schäumenden, in der Hitze schmelzbaren Stoff, den er Schaumharz oder Parillinsäure nannte, weil er aus seinen Lösungen durch Bleizucker gefällt und von Ammoniak nach Art der fetten Säuren gelöst wurde. — Thubeuf erschöpft die Wurzel durch heissen Alkohol, destillirt im Wasserbade $\frac{7}{8}$ des Alkohols ab, behandelt den Rückstand mit Thierkohle, filtrirt, lässt erkalten und reinigt den ausgeschiedenen Stoff, den er Salseparine nennt, durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Diese Substanz ist völlig neutral und schäumt beim Schütteln mit Wasser. — Poggiale hat alle diese Darstellungsmethoden durchgemacht, er hat ferner die Sarsaparille mit Magnesia gekocht und den gebildeten Niederschlag mit Alkohol ausgezogen, er hat das wässerige Sarsaparillendecoct mit Salzsäure gefällt und stets denselben Stoff erhalten, welchem er den Namen Salseparine beilegt, wofür wir Smilacin vorziehen. Er zeigte, dass alle scheinbaren Verschiedenheiten der Aggregation und der Reaction nur auf der Darstellung beruhen und dass man nach allen diesen Methoden, wenn man das Produkt aus Alkohol umkrystallisirt, und durch gehöriges Auswaschen (wie z. B. durch immerwährendes Durchsickern von kaltem Aether Soubeiran ein aus Schwefelsäure krystallisirtes Smilacin von aller Schwefelsäure befreite) stets denselben Körper erhalte, welcher völlig neutral sei.

Dieses reine Smilacin ist weiss, pulvrig, aus alkoholischen Lösungen in kleinen, strahlig gruppirten Nadeln krystallirbar, geruchlos, an sich geschmacklos, aber in seinen Lösungen ekelhaft bitter, schwerer als Wasser, in der Hitze nicht flüchtig, aber schmelzbar und zersetzbar; vollkommen neutral gegen Pflanzenfarben*), in kaltem Wasser wenig (oder gar nicht), in siedendem vollständig zu einer beim Schütteln schäumenden Flüssigkeit löslich, besser löslich in Alkohol, Aether und Oelen. Von Chlor wird es in der Kälte nur gelb gefärbt, in der Wärme bildet sich eine gelbe, weiche,

*) Poggiale's Angabe, dass die Lösung Veilchensyrup grüne, beruht wohl auf einem Irrthume.

Anm. des Uebers.

beim Erkalten krystallinisch werdende Substanz. Mit Schwefel schmilzt es zusammen und wird zersetzt (was Santonin nicht thut). Phosphorsäure, Salpetersäure, verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure lösen das Smilacin in der Kälte ohne Veränderung, lassen es beim Verdampfen auskrystallisiren und theils durch Verdünnung, theils durch Zusatz von Alkalien fallen. In der Hitze bewirkt concentrirte Salpetersäure Zersetzung und Bildung eines weissen in heissem Wasser löslichen, aber aus Alkohol nicht krystallisirbaren Körpers. Concentrirte Schwefelsäure löst das Smilacin mit rother, violetter, endlich gelber, bei Verdünnung mit Wasser unter Ausfällung des Smilacins verschwindender Farbe. Die salzsaure Lösung wird in der Wärme weinroth und gallertartig. Ammoniak, Kali und Natron lösen das Smilacin auf, die Lösungen werden durch Säuren gefällt. — [Die grosse Analogie dieses Stoffes mit dem Saponin und Senegin einerseits und dem Santonin andererseits ist nicht zu verkennen; doch steht das Smilacin jenen wohl näher und dürfte wenigstens seinen ihm von Thonson unter den Fettsäuren angewiesenen Platz nicht behaupten. Wirkliche Verbindungen giebt das Smilacin weder mit Basen noch mit Säuren.]

Nach übereinstimmenden Analysen des nach allen Methoden dargestellten Smilacins von Henry und Poggiale besteht dasselbe im Mittel aus 62,6 C, 8,7 H und 28,7 O = $C_8H_{15}O_3$ (C_3H_6O Henry). Das frisch gefällte Smilacin verliert beim Trocknen 8,66 p. C. Wasser = 2 Atome. Petersen hat neuerdings etwas abweichende Resultate erhalten, nämlich 63,6 C, 8,7 H 27,7 O, was der Formel $C_9H_{15}O_3$ entspricht.

Winckler fand in der *China nova*, einer von unbekanntem Baume, gewiss keiner Cinchona, abstammenden und keine Alkaloide enthaltenden Rinde, eine Substanz (welche er für ein und dieselbe hält mit einer früher von ihm durch Behandlung der *China regia* mit Aether dargestellten), welche später von Buchner mit dem Smilacin identificirt worden ist. Er erhielt sie, indem er den in Wasser ungelösten Antheil des alkoholischen Extracts dieser Rinde in Weingeist löste, den chinarothähnlichen Gerbstoff durch Hausenblase ausfällte und die filtrirte Lösung abdampfte — oder auch, indem er das Pulver der Rinde unmittelbar mit Aether erschöpfte, den Auszug verdampfte, den Rückstand in Alkohol löste, mit Thierkohle behandelte, durch Ammoniak fällte (wobei Chinovasäure in der Lösung bleibt) und den Niederschlag mit Wasser auswusch und trocknete. — Mit Ausnahme eines gewissen Geruchs und eines etwas bitteren Geschmacks, den sie auch für sich zeigen soll, zeigt diese weisse, aus Alkohol sich ebenfalls krystallinisch abscheidende Substanz in allen Stücken das Verhalten des Smilacins. — Buchner j. fand es auch zusammengesetzt aus 62,56 C, 8,57 H, 28,87 O, was ganz mit den

Analysen des Smilacins von Poggiale übereinstimmt *). Auch der Wasserverlust beim Trocknen beträgt 8,53 p. C.

8) Schillerstoff (Raab; *Polychrom* Kastner, Jonas; *Bicolorin* Martius; *Enallochrom*; *Aesculin* Kalbrunner, Berzelius; *Bicoloric acid*, Thomson's).

Schon vor ziemlich langer Zeit bemerkte zuerst Löseke am Holze der *Guilandina Moringa* (*lignum nephriticum*), dass der heiss bereitete wässerige Auszug die Eigenschaft habe, im reflectirten Lichte blau zu schillern, ob er gleich im durchgehenden Lichte gelb erschien. Durch Säuren verschwand diese Eigenschaft, kehrte aber durch Alkalien wieder. [Dasselbe beobachtete Frischmann an dem Brasilienholze und den Rinden der Esche **) und Rosskastanie (welche letztere seitdem gewöhnlich zu Darstellung des Schillerstoffs benutzt wird), Nolde am rothen Santelholze und Quassiaholze. Remmler isolirte die Substanz, welche die Ursache dieser Erscheinung ist, zuerst durch Abkochung der Rosskastanienrinde mit Wasser, Verdunsten des Decocts, Verdünnung des Rückstandes mit Wasser, Abfiltriren des Niederschlags zuerst im unreinen Zustande. Später erhielt Raab denselben Stoff auf nicht angegebene Weise und reinigte ihn dadurch von Beimischungen, dass er die concentrirte Lösung mit Kupfervitriol versetzte, durch kohlensaures Kali im Ueberschuss fällte und das Filtrat abdampfte. Martius stellte sich den Schillerstoff Raab's, welchen er Bicolorin nannte, durch Fällung des wässerigen Extracts der Rosskastanienrinde mit Bleizucker in Ueberschuss und Entfernung des Bleis durch kohlensaures Kali dar, aber noch mit essigsaurem Kali verunreinigt. St. George will den Stoff durch blosse Behandlung des Rosskastanienrindendecocts mit Thierkohle rein erhalten haben. Minor fällt den wässerigen Auszug der Rosskastanienrinde mit essigsaurem Blei, filtrirt, entfernt den Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff, filtrirt wieder, verdunstet das Filtrat zur Syrupsconsistenz, lässt es an einem kühlen Orte stehen und trennt dann die Krystalle des Schillerstoffs von dem übrigen Extracte durch Zusatz von etwas Wasser und Auspressen. Diese Methode liefert den Stoff ziemlich rein.

---

*) Buchner will jedoch die Formel lieber $C_{17} H_{29} O_6$ schreiben — was jedoch kein sehr rationelles Verhältniss zu sein scheint.

Anm. des Uebers.'

**) Die Lösung des von Keller aus der Eschenrinde dargestellten Fraxinins schillert ebenfalls, was von anhängendem Schillerstoff herzurühren scheint. Auch die Blätter der Belladonna enthalten einen nicht näheruntersuchten Blauschillerstoff nach Richter. Anm. d. Uebers.

Nach KALBRUNNER digerirt man die gepulverte Rosskastanienrinde mit ihrem 6fachen Gewichte Alkohol von 0,85, erhitzt zum Sieden, decantirt und filtrirt heiss, presst den Rückstand aus (welchen man nochmals eben so behandeln kann), destillirt von den Flüssigkeiten $\frac{9}{10}$ ab und lässt aus dem Rückstande in der Ruhe den Schillerstoff krystallisiren. Von der umgebenden Extractmasse reinigte K. die weissen Körner nur durch Abwaschen mit kaltem Wasser. Nach TROMMSDORFF erleidet man jedoch so einen Verlust an Schillerstoff, entfernt auch den Farbstoff nicht gänzlich; letzteres geschieht zwar durch Schütteln mit starkem Alkohol und Auspressen, aber auch nicht ohne Verlust. Die Mutterlaugen liefern nur unreinen Schillerstoff. Alle diese Umstände vermindern die Ausbeute dieser Methode. TROMMSDORFF bemühte sich daher eine bessere aufzufinden. Behandlung des wässerigen Auszugs der Rinde mit Aetzkalk zersetzte den meisten Schillerstoff; Ausziehung des wässerigen Extracts mit Alkohol gab keine besseren Resultate, als KALBRUNNER's Methode; Vermengung der Rinde mit Kalk und Behandlung des Gemenges mit Alkohol (wie beim Santonin) lieferte äusserst wenig Ausbeute; Ausziehung mit Salzsäure, Fällung des Auszugs mit Ammoniak und Filtration gab eine schillernde Flüssigkeit, aus deren Abdampfungsrückstand jedoch Alkohol keinen Schillerstoff auszog. Ein dem MINOR'schen ähnliches und nur dadurch verschiedenes Verfahren, dass man den Schillerstoff durch Auflösung in ätherhaltigem Alkohol reinigte, lieferte auf 1 Pfund Rinde 50 Gran.] Die ergiebigste Methode, welche durchschnittlich aus 1 Pf. guter trockner Rosskastanienrinde 3 Drachmen reinen Schillerstoff liefert, ist folgende: Man digerirt 1 Th. Rinde mit 6 Th. Alkohol von 80 p. C. bei gelinder Wärme, erhitzt zuletzt zum Sieden, filtrirt heiss, behandelt den Rückstand mit 3 Th. Alkohol eben so, presst aus, destillirt von den erhaltenen Flüssigkeiten $\frac{7}{8}$ ab und stellt den Rückstand in einer offnen Schale hin. Nach einigen Wochen wäscht man den ausgeschiedenen Schillerstoff mit kaltem Wasser ab, löst ihn wiederholt in der kleinsten Menge kochenden ätherhaltigen Alkohols und presst die beim Erkalten ausscheidenden Krystalle jedesmal zwischen Fliesspapier aus, so lange bis der Schillerstoff schneeweiss ist und ohne Aschenrückstand verbrennt. — Die Mutterlauge dampft man ab, fällt den Gerbstoff durch Leimlösung, zieht mit heissem Alkohol aus, concentrirt und lässt den Schillerstoff absetzen, den man wie vorhin reinigt. — [JONAS, nach welchem die Rinde der Rosskastanie im März vor dem Aufbrechen der Knospen am reichsten an Schillerstoff ist, hat später folgendes Verfahren angegeben: Das wässerige, durch Infusion bereitete Extract der Rinde wird mit Alkohol von 75 p. C. erschöpft, die Lösung abgedampft, der Rückstand in der 6fachen Menge Aetzammoniak gelöst, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, so dass das Schillern verschwindet, dann wieder Ammoniak bis zum Wiedererscheinen des Schillerns zugefügt, der

entstehende, durch Erwärmung sich vermehrende Niederschlag abfiltrirt und noch 1 — 2mal so behandelt. Aus der weingelben, auf $\frac{1}{3}$ abgedampften Lösung wird dann durch Leimlösung der Gerbstoff gefällt und schnell filtrirt, da sich der Schillerstoff bald abscheidet. Aus den abgedampften Mutterlaugen erhält man durch Ausziehen mit ammoniakhaltigem Aether noch mehr Schillerstoff. — Von den hier angegebenen Methoden liefern die neuere Trommsdorff'sche und die Jonas'sche den Stoff am reinsten, doch ist erstere weniger umständlich. Man hat diesen Stoff früher für eine Art Seife gehalten; Raab glaubte, dass er in der Rinde mit einer Säure zu einem basischen Salze verbunden sei. Von den verschiedenen, auf die schillernde Eigenschaft bezüglichen Namen ist Schillerstoff der älteste und zweckmässigste. Berzelius zieht Aesculin vor, welcher Name den Ursprung freilich nur einseitig andeutet (und deshalb auch dem Saponin gegeben werden könnte), auch zu Verwechselungen mit dem freilich widerlegten Rosskastanienalkaloide Canzoneri's führen könnte; den Vortheil, auch in andern Sprachen gleichlautend aufgenommen werden zu können, hat er mit den andern nichtdeutschen Namen gemein. Aus den sehr erschöpfenden Versuchen von Trommsdorff über die Eigenschaften des reinen Schillerstoffs geht hervor, dass derselbe neutral, aber allerdings den Säuren in ähnlichem Grade verwandt ist, wie die bis jetzt erwähnten Stoffe dieser Abtheilung.]

Der reine Schillerstoff ist ein lockeres, weisses, am Papiere haftendes Pulver, welches bei sehr langsamem Erkalten der geistigen Lösung in zusammengehäuften mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Jonas hat durch jahrlanges Stehen einer solchen Lösung deutliche rhombische Krystalle erhalten. Geruchlos, bitterlich schmeckend, in der Hitze ohne Aschenrückstand zerstörbar; in Retorten erhält man dabei ein orangegelbes, nicht krystallinisches, stark sauer reagirendes Sublimat, ein öliges saures Destillat, aber keinen Stickstoff. Für sich ist der Schillerstoff neutral, seine Lösungen reagiren aber sauer. Er löst sich in circa 600 Theilen kalten und 13 Theilen kochenden Wassers. Die kochende gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer lockern krystallinischen Masse (Schillerstoffhydrat?). Selbst noch eine sehr verdünnte wässerige Lösung zeigt das blaue Schillern im reflectirten Lichte. Lösungen mit Brunnenwasser schillern stärker. Der Schillerstoff löst sich auch in Alkohol und ätherhaltigem Alkohol, kaum in absolutem Aether. Diese Lösungen schillern schwach, aber wenn man wenig davon in Wasser bringt, so entsteht ein sehr starkes Schillern. — Chlor färbt die wässerige Lösung roth bis dunkelgelb und vernichtet das Schillern; Zusatz von Kalk- oder Barytwasser verdunkelt dann die Farbe noch mehr, bringt aber das Schillern wieder. Alle starken Mineralsäuren, so wie auch Weinsäure, Aepfelsäure und in grössern Mengen auch Essigsäure heben das Schillern der wässerigen Lösung auf. Sättigt man sie wieder mit Alkali, so

kehrt das Schillern wieder. Alkalien und alkalische Erden vermehren die Auflöslichkeit des Schillerstoffs in Wasser, verstärken das Schillern, aber erzeugen eine, von durchaus keiner Trübung begleitete, gelbe Färbung, welche durch Säuren nicht ganz wieder verschwindet. Schon sehr wenig Alkali reicht hin, die saure Reaction der Lösung aufzuheben. Durch Abdampfen der mit Alkalien versetzten Lösungen erhält man unkrystallisirbare, bittere, in Wasser und Alkohol lösliche und stark schillernde Verbindungen, nie aber Krystalle. Metallsalze fällen die Schillerstofflösung, selbst nach Zusatz eines Alkali, nicht *). — Der Schillerstoff besteht nach Trommsdorff jun. im Mittel aus 52,4 C, 4,9 H, 42,7 O, was der Formel $C_8 H_9 O_5$ entspricht. Das Atomgewicht konnte natürlich nicht bestimmt werden; die Formel giebt 1167,654.

9) Pikrotoxin (*Cocculin*, Pikrotoxinsäure; *Picrotoxic acid* Thomson's; *Picrotoxine*).

[Die wirksame Substanz der Kokkelskörner (von *Menispermum cocculus*) wurde zuerst von Boullay isolirt, welcher sie für ein Alkaloid hielt. Sie ist nicht in den Schalen, sondern nur in den Kernen der Kokkelskörner enthalten. Boullay erhielt sie durch Ausziehung des wässerigen Extracts der entschälten Körner mit Weingeist von 0,827, Filtriren, Stehenlassen, Abgiessen der klaren Flüssigkeit, Abdestilliren des Alkohols, Anrühren des Rückstandes mit Wasser und Magnesia, Kochen des getrockneten Gemenges mit Alkohol, Entfärben der Lösung durch Thierkohle und Abdampfen. Das so erhaltene Pikrotoxin wurde aus Alkohol krystallisirt und stellte dann farblose, durchsichtige, glänzende, vierseitige Prismen dar, welche sich in verdünnten Säuren auflösten. Casaseca, Nees v. Esenbeck und Oppermann (welcher das Pikrotoxin zuerst analysirte) wiesen nach, dass es aus diesen Lösungen unverändert auskrystallisire und vielmehr ein neutraler Körper sei.] Pelletier und Couerbe, welche bestätigten, dass das Pikrotoxin nur in den Kernen der Kokkelskörner vorkomme und sich aus diesen durch Aether ausziehen lasse, aber als einfachere Darstellungsweise vorschrieben, die ungeschälten zerstampften Körner unmittelbar mit kochendem Alkohol auszuziehen, dann aus dem Extracte das Pikrotoxin durch kochendes Wasser aufzulösen und nach Zusatz von etwas Säure aus der Lösung krystallisiren zu lassen (wobei indessen wahrscheinlich nicht alles Pikrotoxin erhalten wird) — halten das Pikrotoxin für eine Säure und nennen es Pikrotoxinsäure, worin

*) Daher es sich von selbst versteht, dass nach der Bemerkung von Jonas reiner Schillerstoff weder Goldchlorid noch schwefelsaures Eisenoxyd fällen dürfe. Anm. des Uebers.

ihnen Thomson folgt. — Wittstock hat angegeben, aus den entschälten Körnern das Oel abzupressen, dann die Masse mit Alkohol auszuziehen, das Extract mit Wasser auszukochen und aus der von ausgeschiedenem Oele befreiten Lösung das Pikrotoxin auskrystallisiren zu lassen, dann aber durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Weingeist zu reinigen.

Reines Pikrotoxin ist farblos und krystallisirt je nach dem Vehikel und der Temperatur der Lösung in prismatischen Nadeln, harz- und seidenartigen Fasern, harten Körnern oder warzenartigen Massen. Es riecht nicht, schmeckt unerträglich bitter, wirkt nicht auf Pflanzenfarben, wird in der Hitze zerstört. Es löst sich in 130 Theilen kaltem und 25 Theilen kochendem Wasser, leichter in Alkohol, Aether und verdünnter Essigsäure. Andere Säuren scheinen die Auflösung nicht wesentlich zu befördern; aus allen krystallisirt das Pikrotoxin unverändert heraus. Concentrirte Schwefelsäure färbt in der Kälte das Pikrotoxin allmählig gelb und roth, in der Wärme tritt bald Verkohlung ein. Concentrirte Salpetersäure erzeugt Oxalsäure. Die Alkalien vermehren die Löslichkeit des Pikrotoxins in Wasser sehr, werden aber dabei nicht gesättigt. Durch Säuren wird das Pikrotoxin unverändert aus diesen Lösungen niedergeschlagen. Concentrirte ätzende Alkalien, auch Ammoniak zersetzen jedoch das Pikrotoxin in der Wärme und bei längerer Berührung und bilden dabei eine orangegelbe, in Alkalien lösliche, durch Säuren als braunes Pulver fällbare Substanz. Eine Auflösung von Pikrotoxin in verdünnten Alkalien wird vom galvanischen Strome zersetzt, wobei Pikrotoxin am + Pole erscheint. Die Niederschläge, welche Erd- und Metallsalze in diesen Lösungen geben, halten Pelletier und Couerbe für pikrotoxinsaure Salze; das Pikrotoxin scheint darin jedoch keine andere Rolle zu spielen, als anderwärts das Wasser. Die Erden sollen sich mit dem Pikrotoxin vereinigen und seine Krystallisation hindern. Wenn man nach P. und C. Pikrotoxin mit Wasser und Brucin kocht, kochendheiss filtrirt und erkalten lässt, so schiessen seidenartige Nadeln an, welche pikrotoxinsaures Brucin sein sollen. Aehnliches geschieht mit Strychnin, Chinin, Cinchonin und Morphin.

Die Zusammensetzung des Pikrotoxins ist mehrfach untersucht worden. Oppermann fand 61,4 C, 6,2 H, 32,4 O. Pelletier und Couerbe 60,9 C, 6,0 H, 33,1 O; in der Bleiverbindung fanden sie 45 — 48 p. C. Bleioxyd; sie gaben daher die Formel $C_{12} H_{14} O_5$ und das Atomgewicht 1504,6. Regnault hat neuerdings im Pikrotoxin 60,34 C, 5,75 H und 33,91 O gefunden *).

*) Das Pikrotoxin wirkt als heftiges narkotisches Gift und ist der wirksame Bestandtheil der Kokkelskörner.

Anm. der Uebers.

10) Unterpikrotoxinsäure? (Untercocculinsäure).

[In den Schalen der Kokkelskörner ist nach PELLETIER und COUERBE eine andere, den Säuren verwandte Substanz enthalten, welche zurückbleibt, wenn man aus dem alkoholischen Extracte dieser Schalen durch Wasser, Säure und Aether das Fett, Harz, Extractivstoff, Menispermin und Paramenispermin ausgezogen hat. Man reinigt den braunen Rückstand durch Wiederauflösen in Alkohol und Abwaschen mit Aether. Sie bildet eine ganz unkrystallisirbare, dunkelbraune, harzige, in Wasser nur weich werdende, aber nicht lösliche, in Alkohol unlösliche, in Aether und Alkalien lösliche und aus letztern Lösungen durch Säuren als braunes Pulver fällbare Masse. Sie soll bestehen aus 64,14 C, 6,09 H, 29,77 O, woraus P. und C. die Formel $C_{11} H_{13} O_4$ ableiten. — Dieser dem Extractabsatz und Humin sehr ähnliche, von P. und C. ganz unpassend Unterpikrotoxinsäure genannte Körper ist hinsichtlich seiner Reinheit und Eigenthümlichkeit noch sehr problematisch.]

11) Corniin (Corniinsäure, *Cornic acid* THOMSON's).

In der Wurzelrinde von *Cornus florida* (*dogwood*, *box wood*) wollte CARPENTER ein Alkaloid, Cornin, gefunden haben, welches später von COCKBURN und GEIGER vergebens gesucht wurde (wie denn auch TROMMSDORFF in *Cornus mascula* nichts Aehnliches fand). [COCKBURN erhielt bei seinen Versuchen durch Ausziehung mit Aether, Behandlung des in Alkohol mit rother Farbe und saurer Reaction löslichen Extracts mit Kalk, Filtriren und Verdunsten eine bittere, neutrale, in Nadeln krystallisirbare, in Aether lösliche Substanz, so wie durch Ausziehung mit verdünnter Schwefelsäure, Behandlung mit Thierkohle, Abdampfen, wiederholte Behandlung mit Kohle u. s. w. einen andern in Alkohol, aber nicht in Aether löslichen, geschmacklosen, in Nadeln krystallisirbaren Körper. Beide wurden nicht weiter untersucht — GEIGER fand ebenfalls zwei krystallinische Stoffe. Der eine, nur durch Alkohol ausziehbare, scheint ein krystallisirbares Harz zu sein, der andere ist das Corniin, welches wir hier meinen und welches wohl auch in dem ersten krystallinischen Stoffe COCKBURN's enthalten ist.] — GEIGER bereitete zu Darstellung des Corniins ein kaltes wässeriges Extract (durch Deplacement) aus der Rinde, erschöpfte dieses Extract durch Schütteln mit Aetherweingeist, verdunstete die Lösung filtrirte den mit Wasser verdünnten Rückstand, behandelte das Filtrat mit Thierkohle, verdampfte wieder, zog das Extract abermals mit Aetherweingeist aus, schüttelte die Lösung mit Bleioxydhydrat, filtrirte, destillirte vom Filtrate Aether und Weingeist ab, und überliess den Rückstand, welcher nur noch wenig gefärbt war, sich

selbst. Nach 2 Tagen hatte er sich in eine Masse von sternförmig gruppirten, etwas glänzenden Krystallblättchen verwandelt, welche sehr bitter schmeckten, in der Hitze sich zersetzten, mit Kali kein Ammoniak entwikkelten, sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer lösten. Die sauer reagirende wässerige Lösung wurde unter allen geprüften Metallsalzen und sonstigen Reagentien nur von Bleiessig und salpetersaurem Silber weiss gefällt. Bleioxydhydrat entzog der Lösung ihre Bitterkeit nicht merklich.

12) Peucedanin.

Wenn man, nach Schlatter, die Wurzel von *Peucedanum officinale* mit Alkohol von 80 p. C. auszieht, den Alkohol abdestillirt und den Rückstand ruhig hinstellt, so scheiden sich kleine Krystalle aus, welche man mit kaltem Alkohol abwäscht und durch Auflösen in heissem Alkohol (oder besser Aether nach Erdmann) und Krystallisiren reinigt.

Das Peucedanin bildet weisse, glänzende, büschelförmig gruppirte Prismen, welche nicht riechen, kaum schmecken, bei 60° schmelzen, ohne Wasser zu verlieren, und beim Erkalten wieder allmählig zu einer wachsartigen Masse erstarren, in grösserer Hitze sich vollständig zersetzen, auch entzündlich und mit Flamme brennbar sind. Es löst sich in Wasser nicht, schmilzt aber beim Kochen mit Wasser; in kaltem Alkohol ist es wenig, in heissem Alkohol sehr leicht löslich; die Lösung schmeckt brennend aromatisch und anhaltend kratzend, ist übrigens neutral und lässt bei Verdünnung das Peucedanin fallen. Das Peucedanin löst sich in Aether und Oelen, verbindet sich mit Jod in der Kälte, wird von concentrirter Salpetersäure unter Gelbfärbung zersetzt, von andern concentrirten Säuren nicht angegriffen, auch von verdünnten Säuren durchaus nicht aufgelöst; dagegen löst es sich sehr leicht in Alkalien (selbst in kohlensaurem Kali) [und wird aus diesen Lösungen nach Erdmann durch Säuren unverändert gefällt. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiessig und schwefelsaurem Kupferoxyd Niederschläge, welche nach Erdmann kein Peucedanin enthalten. Dagegen enthält der mit essigsaurem Kupferoxyd entstehende Niederschlag ungefähr 55 p. C. Peucedanin. — Nach Erdmann's Analysen besteht das Peucedanin im Mittel aus 70,5 C, 5,9 H, 23,6 O = $C_4 H_4 O$. — Erdmann bemerkte einmal, dass ein aus alten Wurzeln bereitetes Peucedanin beim Auflösen in Aether einen weissen, pulverigen Körper zurückliess, welcher nach einem Versuche aus 64,06 C, 5,17 H, 30,83 O bestand; er vermochte jedoch den Körper nicht wieder zu erhalten].

13) Hesperidin (Aurantiin).

Lebreton stellte zuerst (wenn nicht der von Gaub in altem Orangeblüthenöl beobachtete krystallinische Absatz Hesperidin gewesen ist) aus dem weissen Theile der Schale unreifer Pomeranzen und Citronen diese Substanz dar. Er zog die von dem grünen Theile befreiten Pomeranzenschalen mit reinem lauen Wasser aus, verdunstete die Lösung auf $\frac{1}{4}$, filtrirte das ausgeschiedene Eiweiss ab, sättigte die Flüssigkeit mit Kalkwasser, dampfte zur Syrupsconsistenz ab, zog mit absolutem Alkohol aus, versetzte die Lösung mit Wasser, verdunstete zur Trockne, löste den Rückstand im 20fachen Gewichte destillirtem Essig (oder auch Wasser) auf und liess in der Ruhe das Hesperidin auskrystallisiren. — Dieselbe Substanz erhielt Landerer als freiwillige Ausscheidung auf der Schale unreifer Pomeranzen, welche er längere Zeit mit Weingeist stehen liess und Vetter beobachtete eine Ausscheidung derselben in krystallinischer Gestalt aus längere Zeit aufbewahrter *tinct. cort. aurant.*

Das Hesperidin setzt sich aus seinen Lösungen als weisses, allmählig krystallinisch werdendes Pulver, oder, wie z. B. aus Wasser oder Essig, gleich in feinen, seidenglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln ab. Es riecht nicht, schmeckt schwach bitter, schmilzt wenig über 100° wie ein Harz und erstarrt dann wieder zu einer gelblichen, beim Reiben elektrisch werdenden, aber nicht mehr krystallisirbaren Masse. In höherer Temperatur wird es völlig zersetzt. Es löst sich kaum in kaltem, aber in 600 Theilen heissem Wasser, leichter in Alkohol, namentlich heissem, gar nicht in Aether und Oelen. Auf Pflanzenfarben wirkt es weder für sich, noch in Auflösungen (Landerer beobachtete saure Reaction). Von concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure wird es roth gefärbt. In verdünnter Schwefelsäure und in Essigsäure löst es sich auf, krystallisirt aber aus letzterer Lösung unverändert. Von Alkalien (nach Landerer nur von Aetzkali) wird es leicht aufgelöst. — Die wässerige Lösung fällt Bleiessig nicht, färbt aber Eisenoxydsalze roth.

[Widemann behandelte die weisse schwammige Schale etwas grösserer unreifer Pomeranzen mit Alkohol von 0,90; aus der Tinctur schieden sich glänzende Blättchen aus, welche sich leicht abfiltriren liessen. Diese farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden Blättchen schmeckten süsslich, nicht bitter, reagirten sauer, lösten sich schon in 40 Theilen kalten und 10 Theilen kochenden Wassers, aus welchem sie in vierseitigen Prismen krystallisirten, gar nicht in absolutem Alkohol, Aether und Oelen. In der Wärme schmolzen sie und zersetzten sich, von Salpetersäure wurden sie gelb gefärbt, in Alkalien lösten sie sich, trieben sogar aus kohlensaurem Ammoniak die Kohlen-

säure aus, die wässerige Lösung trübte Bleiessig. — Diese, den Säuren sehr nahe stehende oder in der That saure, Substanz ist also vom Hesperidin Lebreton's verschieden. Nach Buchner's Vorschlage könnte man diese Aurantiin und jenes Hesperidin nennen.]

B. Den Alkalien verwandte extractive Stoffe.

1) Narcein *(Narceine, Narceina).*

Diese Substanz wurde von Pelletier im Opium entdeckt und für ein Alkaloid gehalten. Ursprünglich stellte er sie so dar, dass er die ammoniakalische Flüssigkeit, welche bleibt, nachdem man aus dem wässerigen Opiumauszuge durch Ammoniak das Morphin, dann durch Baryt die Mekonsäure und endlich durch kohlensaures Ammoniak den Barytüberschuss gefällt hat, zur Syrupsdicke verdunstete und mehrere Tage ruhig hinstellte. Die entstandene pulpöse, mit Krystallen gemengte Masse liess er abtropfen, presste sie aus, behandelte sie mit Alkohol von 40° R., destillirte von der Lösung den Alkohol ab und liess das Narcein krystallisiren, welches dann durch Aether von anhängendem Mekonin befreit und durch Wiederauflösung und Behandlung mit Thierkohle entfärbt wurde. Die Mutterlaugen enthalten Mekonin. — [Später gab jedoch Pelletier als zweckmässiger an, die erwähnten ammoniakalischen Mutterlaugen mit Salzsäure zu versetzen und dann erst abzudampfen; die Masse krystallisirt dann leichter. Man lässt ablaufen, presst ab, behandelt mit Alkohol wie vorhin, scheidet die ungelöste, schwarze schmierige Masse ab, lässt krystallisiren, reinigt die Krystalle, welche jetzt neben Narcein und Mekonin auch noch salzsaures Morphin- und Codein-Ammoniak enthalten, durch Behandlung mit Wasser und Thierkohle, behandelt sie dann mit so viel Wasser, dass bei 50° gerade $\frac{9}{10}$ der Masse gelöst werden. Fast reines Narcein bleibt zurück, welches durch Krystallisiren aus Wasser von salzsaurem Morphin, durch Aether von Mekonin gereinigt wird. — Aus den schwarzen, dicken Mutterlaugen, welche bei Behandlung des salzsauren Morphins und Codeins erhalten werden, gewinnt man zuerst das Thebain auf die schon angegebene Weise. Die vom Niederschlage getrennte ammoniakalische Flüssigkeit wird eingedickt, durch Aether das Mekonin ausgezogen und der Rückstand an einen kühlen Ort gestellt, wo er zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche man abpresst und mit Alkohol behandelt; dieser nimmt das Narcein auf — während mekonsaurer Kalk zurückbleibt. Das so erhaltene Narcein ist schwer ganz zu reinigen, am besten durch öftere Behandlung mit heissem Wasser. — Eine sehr gute von Pelletier angegebene Reinigungsmethode für das Narcein ist, dasselbe in schwacher kochender Kalilauge aufzulösen, die Lösung mit Essigsäure etwas zu übersättigen und erkalten zu lassen.] —

Das Narcein krystallisirt in ganz feinen verwebten, vierseitig prismatischen Nadeln ohne Farbe und Geruch, von schwach bitterm, etwas stechendem Geschmack. Es schmilzt bei 92° zu einer gelben, öligen Flüssigkeit, wird bei 110° gelb und zersetzt sich weiterhin, ohne Spur von Sublimation. Durch trockne Destillation giebt es ausser andern brenzlichen Produkten ein balsamisches Harz und ein nadelförmiges, saures Sublimat, dessen Lösung Eisensalze schwärzlichblau färbt (Gallussäure?). Es löst sich in 375 Th. kalten, 230 Th. kochenden Wassers, leicht in Alkohol, gar nicht in reinem Aether. Die Lösungen sind neutral. — [Chlor und Brom wirken zersetzend auf das Narcein, der sehr complicirte Vorgang dabei ist noch nicht näher erörtert worden. Jod verbindet sich mit Narcein zu einer dunkelblauen (schwarzen) Substanz, welche sich ohne Farbe, jedoch mit Hinterlassung von etwas jodhaltigem, schön blauem Narcein, in Wasser löst; aus der Lösung krystallisirt, wenn man sie längere Zeit kocht, reines Narcein. Macerirt man das blaue Jodnarcein mit doppeltkohlensaurem Kali, so bildet sich eine rosenfarbene Verbindung mit weniger Jod, einfach kohlensaures oder ätzendes Kali ziehen aber alles Jod aus.] — In verdünnten Säuren löst sich das Narcein ohne Färbung auf und krystallisirt beim Verdunsten unverändert heraus. Enthalten die Mineralsäuren nur so viel Wasser, als gerade nöthig ist, um nicht zersetzend einzuwirken, so scheinen sie mit dem Narcein zu blauen Verbindungen zusammenzutreten. Rauchende, mit $\frac{1}{3}$ Wasser verdünnte Salzsäure z. B. färbt das Narcein augenblicklich blau; durch Verdünnung mit Wasser entsteht aber eine farblose Lösung; setzt man dann Chlorcalcium oder eine andere Wasser entziehende Substanz zu, so erscheint die blaue Farbe wieder. Alkalien fällen aus den blauen Lösungen unverändertes Narcein. Auch die an sich farblosen Lösungen des Narceins in Weinsäure, Oxalsäure und Citronensäure werden durch Chlorcalcium blau, weil sich salzsaures Narcein bildet. Aehnlich wie Salzsäure verhalten sich Schwefelsäure und Salpetersäure von gewissem Wassergehalte. Concentrirte Mineralsäuren wirken zersetzend — Salpetersäure erzeugt dabei, unter blassgelbrother Färbung, Oxalsäure; Schwefelsäure giebt eine rothbraune Lösung. — Alkalien lösen das Narcein ebenfalls auf. Metallsalze, auch Eisensalze, zeigen nach Pelletier keine Wirkung auf Narceinlösungen, welche frei von Morphin sind. Saures Eisenchlorid wirkt nach Winckler wie Salzsäure und bewirkt Ausscheidung von blaugrünen Krystallen; Goldchlorid mit freier Säure giebt einen hellgelbbraunen, pulverigen Niederschlag; Jodsäure wirkt nicht ein, desgleichen Aetzkali; Gerbstoff giebt einen weissen Niederschlag; Jodtinctur und Jodkalium bewirken grünliche und bläuliche Krystallausscheidungen.

Das Narcein besteht nach Pelletier aus 54,7 C, 6,5 H, 4,3 N, 34,5 O; nach Couerbe aus 57,0 C, 6,6 H, 4,8 N, 31,6 O. Ersterer giebt die Formel

$C_{32}H_{48}N_2O_{16}$, letzterer $C_{28}H_{40}N_2O_{12}$. Das Atomgewicht lässt sich jedoch nicht entscheiden, da keine ganz bestimmte Verbindung des Narceins mit Säuren zu existiren scheint.

[Winckler hat aus dem in kaltem Wasser unlöslichen Antheile des geistigen Extracts der blausamigen Mohnköpfe durch kochenden Weingeist eine Substanz ausgezogen, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren die Haupteigenschaften des Narceins zeigte, aber mit Salzsäure keine blaue Färbung gab. Der Verf., welcher auch an von Robiquet aus Opium dargestelltem Narcein die Bemerkung machte, dass durch öftere Behandlung mit Thierkohle die Eigenschaft, mit Salzsäure sich blau zu färben, geschwächt werde, ist der Ansicht, dass diese Eigenschaft nur einer fremdartigen Beimengung angehöre und dass das von ihm aus den Mohnköpfen dargestellte Narcein eigentlich das reine sei. Wir zählen hier nur die Eigenschaften auf, in denen dieses reine Narcein von dem oben beschriebenen abweicht: Es wird von Salzsäure ohne Färbung aufgelöst; die wässerige Lösung wird von Eisenchlorid nicht verändert (nur bei freier Säure scheidet sich allmählig farbloses, salzsaures Narcein in Krystallen aus; Aetzkali bewirkt eine rosenrothe Färbung ohne Trübung, Jodtinctur giebt eine dunkelgelbbraune Trübung und später graublaue Krystalle; Jodkalium, salpetersaures Silber, Brechweinstein veranlassen nach einiger Zeit einen Absatz farbloser Krystalle (wahrscheinlich unverändertes Narcein); Sulfusinapisin, Mineralsäuren, Ammoniak, Sublimat wirken gar nicht ein. — Aus einer Auflösung dieses Narceins in Salzsäure von 1,130 scheidet sich wasserhaltiges salzsaures Narcein in weissen, mattglänzenden, rhombischen Säulen aus, welche nach gehörigem Auswaschen völlig neutral, in kaltem Wasser fast nicht, besser in heissem Wasser und Weingeist löslich sind, bei 80° R. 8,38 p. C. Wasser verlieren, schon bei gelinder Wärme verwittern und 5,92 p. C. Salzsäure enthalten. Fällt man die Lösung dieses Salzes durch salpetersaures Silber, so erhält man aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit schwerlösliche, feine, mattglänzende Säulchen von salpetersaurem Narcein. — Diese Versuche Winckler's machen es sehr wahrscheinlich, dass das Narcein doch ein wahres Alkaloid sei. Sie machen zugleich eine Revision der Zusammensetzung des Narceins (da sie das früher analysirte für nicht ganz rein erklären) nöthig und zeigen, dass es bestimmte neutrale Verbindungen des Narceins giebt, welche zur Controle benutzt werden können].

2) Mekonin *(Meconine, Meconina).*

[Dieser Stoff ist von Couerbe im Opium entdeckt worden; Dublanc hatte früher schon einen krystallinischen (jedoch stickstoffhaltigen) Stoff aufgefunden, welcher aber, nach Pelletier's späteren Versuchen ein Gemenge

von Mekonin und Codein war *), und schon wegen seines Stickstoffgehalts kein reines Mekonin sein konnte. Man erhält das Mekonin entweder nach der ersten PELLETIER'schen Methode aus den Mutterlaugen, aus denen sich das Mekonin (s. d.) abgeschieden hat, durch Behandlung derselben mit Aether und Umkrystallisiren des vom Aether aufgelösten Stoffes, oder nach der zweiten Methode PELLETIER's aus der vom ungelösten Mekonin abgeschiedenen wässerigen Lösung auf gleiche Weise, oder endlich nach der Methode von COUERBE durch Ausziehung der schwarzen, dicken, von Morphin und Thebain befreiten, ammoniakalischen Mutterlaugen mit Aether — wobei das Mekonin in der Flüssigkeit bleibt (s. oben). Man reinigt das Mekonin durch Auflösen in heissem Wasser, Behandeln mit Thierkohle und Filtriren.]

Das Mekonin krystallisirt in feinen, farblosen, sechsseitigen Prismen, riecht nicht, schmeckt erst nach einiger Zeit etwas scharf. Es schmilzt bei 90° — erstarrt aber erst wieder bei 75°; ist bei 155° unverändert destillirbar. [REGNAULT konnte es jedoch bei 270° noch nicht dahin bringen.] Es löst sich in 265 Theilen kalten und 18,56 Theilen kochenden Wassers, schmilzt in kochendem Wasser vor der Auflösung zu öligen Tropfen, lösst sich ferner in Alkohol, Aether, Oelen, Salzsäure und Essigsäure und kann aus allen diesen Lösungen unverändert krystallisirt erhalten werden. — Chlor färbt geschmolzenes Mekonin zuletzt blutroth, die geschmolzene Masse wird beim Erkalten gelb, krystallinisch, wiegt $\frac{1}{3}$ mehr, als vorher das Mekonin, ist in Wasser fast nicht, in Aether wenig, in Alkohol langsam löslich. Beim Erkalten setzen sich aus der kochend gesättigten alkoholischen Lösung Krystalle von mechloriger Säure ab (S. 115.); aus der sauren Mutterlauge der mechlorigen Säure fällt beim Verdünnen mit Wasser ein harziger Körper nieder, welchem man durch Kochen mit kohlensaurem Natron alles Chlor entziehen kann. Es besteht dann aus 47,3 C, 3,8 H, 48,9 O, was COUERBE $C_5 H_4 O_4$ schreibt. — Salpetersäure löst das Mekonin auf und verwandelt es in Mekoninsalpetersäure (S 133.). — Ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure färbt das Mekonin nach einiger Zeit rosenroth; ist nur eine Spur Salpetersäure zugegen, erst gelb und dann roth. Eine mit ihrem halben Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure löst das Mekonin ohne Färbung auf, beim Verdampfen wird aber die Flüssigkeit grasgrün und enthält kein Mekonin mehr. Verdünnt man mit Alkohol, so wird sie roth —

*) Er wurde erhalten durch Abdampfen der ammoniakalischen Morphinmutterlaugen, Auflösen des Rückstandes in Alkohol, Abdampfen, Ausziehen mit Aether, Auflösen des ätherischen Extracts in Wasser und Fällen der Lösung durch kohlensaures Natron.

Anm. des Uebers.

aber nach Verjagung des Alkohols wieder grün. Durch Verdünnung mit Wasser wird ein brauner Stoff gefällt, die filtrirte Flüssigkeit ist rosenroth, wird beim Abdampfen wieder grün und lässt nur braune Flocken fallen, welche in Schwefelsäure mit grüner, in Alkohol und Aether mit Rosenfarbe löslich sind. Aus letztern Lösungen fällen Zinn-, Blei- und Thonerdesalze gefärbte Flocken. Ammoniak fällt die rothe Lösung nicht. — Aetzende fixe Alkalien lösen das Mekonin besser als Wasser. Ammoniak wirkt nicht ein. Löst man Mekonin in einer kochenden Lösung von basisch essigsaurem Blei und dampft ab, so erhält man eine Verbindung von Mekonin mit Bleioxyd in veränderlichen Verhältnissen.

Das Mekonin enthält keinen Stickstoff, es besteht aus 61,96 C, 5,13 H, 32,91 O = $C_5 H_5 O_2$. [Es fällt hiernach in die Augen, dass die mechlorige Säure ($C_{14} H_{14} O_{10}$) und das oben erwähnte Harz ($C_5 H_3 O_4$) aus der Mutterlauge derselben, Kohlenstoff und Wasserstoff in gleichem gegenseitigen Verhältnisse enthalten, wie das Mekonin, aber mehr Sauerstoff. Ueber die Entstehungsweise der Mekoninsalpetersäure giebt jedoch die obige Formel des Mekonins weiter keinen Aufschluss. Neuere Versuche von Regnault geben im Mittel 62,2 C, 5,4 H, 32,4 O für die Zusammensetzung des Mekonins, was das obige Resultat bestätigt.]

3) Pseudomorphin *(Pseudomorphine)*.

[Pelletier hat dreimal (was bei den bedeutenden Mengen Opium, die P. jährlich verarbeitet, sehr wenig sagen will) in gewissen Opiumsorten diese neue Substanz gefunden, welche in diesen Fällen die Stelle des Morphins zum Theil einzunehmen schien und vielleicht verändertes oder mit einem fremden Stoffe verbundenes Morphin ist. Wenn man nämlich die wässerige Lösung dieser Opiumsorten durch Ammoniak fällte, den sehr narkotinreichen Niederschlag mit Aetznatron behandelte, die vom Narkotin abfiltrirte Lösung mit Schwefelsäure sättigte, das Morphin durch Ammoniak fällte, abfiltrirte und nun die Flüssigkeit abdampfte, so erhielt man einen schuppigen Rückstand, den man mit Wasser auswusch, in vielem heissen Wasser löste und durch Erkalten krystallisiren liess. — Man erhielt so eine Substanz in glimmerartigen Schüppchen, ohne Geschmack und Geruch, in der Hitze nicht völlig schmelzbar, nicht flüchtig, aber zersetzbar, löslich in 8 — 900 Theilen kalten und in 12,5 Theilen heissen Wassers, noch weniger in Alkohol und Aether. Durch Kochen mit ammoniakhaltigem Wasser wurde sie matt, gab noch 8,85 p. C. Schwefelsäure ab und wurde noch unlöslicher. Fixe Alkalien lösen die Substanz in grosser Menge, Säuren fällen sie aus. Concentrirte Schwefelsäure wirkt zersetzend. Concentrirte Salpetersäure erzeugt eine rothe Färbung, später Oxalsäure. Durch Eisenchlorid wird das Pseudomor-

phin gebläut wie Morphin, mit blauer Farbe etwas gelöst, welche Lösung in der Hitze grün wird und mit Ammoniak sich weinroth färbt. Säuren zerstören die blaue Färbung durch Eisenoxydsalze. — MAGENDIE fand, dass das Pseudomorphin völlig unschädlich sei. — Nach PELLETIER besteht es aus 52,7 C, 5,8 H, 4,1 N, 37,4 O = $C_{26}H_{36}N_2O_{14}$.]

4) Porphyroxin.

[MERCK hat diesen Stoff einmal in einem bengalischen Opium (auch in Opium von Smyrna, nicht aber in deutschem Mohnkopfextract) gefunden, welches er auf eigenthümliche, zum Theil schon erwähnte Weise analysirte. Er zog nämlich zuerst aus dem Opium durch kochenden Aether Mekonin und Narkotin aus, digerirte den Rückstand mit verdünntem kohlensaurem Kali, behandelte ihn dann wieder mit Aether und erhielt so eine Lösung, deren Abdampfungsrückstand er in verdünnter kalter Salzsäure löste, wobei ein caoutchoucähnlicher Rückstand blieb. Aus der Lösung liess sich durch Ammoniak das Thebain in Verbindung mit dem neuen Stoffe fällen. Man trocknete und zerrieb den Niederschlag, löste ihn in kochendem Aether und liess freiwillig verdunsten, wobei das Thebain krystallisirte und durch Abspülen mit Weingeist von dem harzigen Porphyroxin, welches sich auflöst, getrennt werden konnte. — Das Porphyroxin krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in feinen, glänzenden Nadeln, ist neutral, leicht und ohne Färbung in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren löslich, durch Alkalien aus den sauren Lösungen in voluminösen Flocken fällbar. Die Lösungen in verdünnter Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure färben sich beim Kochen je nach der Concentration purpur- bis rosenroth; durch Alkalien werden sie, unter Bildung eines weissen Niederschlages, entfärbt und dann von jeder Säure, selbst Essigsäure, schon in der Kälte wieder geröthet. — Natürlich entsteht die rothe Färbung auch, wenn man eine dieser Säuren unmittelbar mit dem Porphyroxin erhitzt — nur mit Essigsäure nicht. Die rothe salzsaure Lösung wird von Gerbstoff und Zinnsalz roth, lackartig, von Bleizucker rosenroth, von Eisenchlorür braun, von Goldchlorid schmutzigroth, von schwefelsaurem Kupferoxyd gar nicht gefällt. — Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure färben das Porphyroxin olivengrün.]

5) Pyrrhopin.

[Ueber die Darstellung dieses mit dem Chelidonin im *Chelidonium majus* von POLEX entdeckten Stoffes sehe man beim Chelidonin nach. Das Pyrrhopin krystallisirt aus den Mutterlaugen des Chelidonins, wird mechanisch von mitangeschossenem Chelidonin getrennt und durch Umkrystallisiren aus

Alkohol gereinigt. Es krystallisirt in sternförmig vereinigten oder warzig angehäuften, farblosen Prismen, welche beim Trocknen undurchsichtig werden und sich etwas bräunen. In der Hitze fliesst es und wird unter Bildung ammoniakalischer Produkte zerstört In Alkohol und Aether löst sich das Pyrrhopin nur in der Hitze reichlich, desgleichen in Oelen. Die Lösungen sind neutral. Säuren wirken in der Kälte wenig ein, in der Wärme aber lösen sie das Pyrrhopin mit goldgelber oder rother Farbe auf. Concentrirte Säuren färben das Pyrrhopin zinnoberroth. Alle Verbindungen des Pyrrhopins mit Säuren sind hochroth, krystallisirbar, sauer, von brennend scharfem Geschmack, in kaltem Wasser schwer löslich. Die essigsaure Lösung wird gefällt: Von Alkalien weiss, von Brechweinstein, Eisenchlorid, Sublimat, salpetersaurem Quecksilberoxydul und salpetersaurem Silber gelblichweiss, von Jodtinctur kermesfarbig, von Chlorgold bräunlichgelb, von chroms Kali stark gelb, von Gallustinctur und basisch essigsaurem Blei gar nicht.

Das Pyrrhopin bedingt in Verbindung mit einer Säure die Färbung des Schellkrautsaftes. Nach Polex Erfahrungen scheint es aber nur in älteren Wurzeln völlig ausgebildet zu sein, in dem gelben Safte des Krautes und jüngeren Wurzeln aber nur als ein unkrystallisirbarer, gegen Säuren und Alkalien übrigens ein dem angegebenen ähnliches Verhalten zeigender Extractivstoff vorzukommen.]

6) Cusparin. (*Galipein*; Pfaff's stark reagirender bittrer Extractivstoff.)

Schon Brandes glaubte in der ächten Angusturarinde (von *Cusparia febrifuga* oder *Bonplandia trifoliata*) ein Alkaloid entdeckt zu haben. Saladin stellte die krystallisirbare Substanz dieser Rinde, welche von Gälläpfelinfusion gefällt wird, rein dar und zeigte, dass sie kein Alkaloid sei. Er erhielt sie durch Extraction der Rinde mit 3 Theilen kaltem absoluten Alkohol und Erkältung der erhaltenen Tinctur auf — 9°. Das entstandene warzigkrystallinische *Magma* wurde durch Abgiessen, Abpressen und Abwaschen mit wenig Wasser von der Flüssigkeit befreit, dann mit Aether von Fett gereinigt, in Alkohol gelöst, mit Bleioxydhydrat geschüttelt, filtrirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand bei — 6 — 8° zur Krystallisation gebracht.

Das Cusparin bildet Nadeln und unregelmässige Tetraeder, welche schon bei sehr gelinder Wärme zerfliessen und dann 23,09 p. C. Wasser verlieren; Zersetzung tritt erst bei 133° ein. Das Cusparin ist brennbar. Es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol (circa 3 Theile kaltem), gar nicht in Aether und Oelen. Die Lösung ist neutral. Es wird von Chlor in eine gelbe, saure, leicht lösliche Substanz verwandelt, von Brom und Jod

gebräunt, von rauchender Salpetersäure grünlich gefärbt, von Schwefelsäure braunroth. Salzsäure und Essigsäure lösen das Cusparin auf und beim Verdunsten erhält man Flocken, welche hartnäckig einen Theil der Säure zurückhalten. Jodsäure wirkt nicht merklich ein. Alkalien lösen das Cusparin ohne Veränderung auf. Die wässerige Lösung das Cusparin wird von Galläpfelinfusion weiss gefällt, von saurem, salpetersaurem Quecksilberoxyd geröthet, von essigsaurem Blei, Eisensalzen und Zinnsalzen nicht verändert.

7) Thein und Caffein (*Théine, Cofféine; Theina, Coffeina.*)

[Der neueren Zeit war es vorbehalten, zu zeigen, dass diese beiden schon seit längerer Zeit (wenigstens was das Caffein betrifft) getrennten Stoffe identisch seien. Man hat sie früher für Alkaloide gehalten, was sie gewiss nicht sind — obgleich Herzog ein krystallisirtes, salzsaures Thein dargestellt haben will. Mulder hat neuerdings zu zeigen versucht, dass man das Thein als eine Verbindung von Aether mit einer neuen Oxydationsstufe des Cyans, als cyanigsauren Aether, ansehen müsse — was ein interessantes Beispiel einer in der Natur, ohne alle Gährung, fertig gebildet vorkommenden Aetherart wäre. Wir glauben den Stoff am Besten hier abhandeln zu können.

Im Caffee hat schon Chenevix ein besonderes Princip nachgewiesen, welches aber erst 1820 von Runge und fast gleichzeitig von Pelletier und Caventou rein dargestellt, später von Robiquet, von Pfaff, Wöhler und Liebig, und neuerdings wieder von Robiquet untersucht wurde, bis zuletzt Mulder, durch eine Bemerkung von Berzelius über die Aehnlichkeit beider Stoffe aufmerksam gemacht, die Identität des Theins und Caffeins nachwies. Man hat sehr verschiedene Darstellungsmethoden für das Caffein: Runge fällt den kalten wässerigen Auszug der rohen Caffeebohnen durch Bleizucker, dann durch Bleiessig, befreite das Filtrat von Bleiüberschuss, dampfte ab, zog den Rückstand mit Alkohol aus und erhielt durch Verdunstung Krystalle, welche man mit Unrecht für essigsaures Caffein hielt. — Ganz ähnlich verfährt Garot, nur dass er vor dem Abdampfen des vom Blei befreiten Filtrats die freie Säure durch Ammoniak sättigt. — Pfaff verfuhr wie Runge, stumpfte aber die freie Säure vor dem Abdampfen durch kohlensaures Kali ab, filtrirte, um den geringen Niederschlag von kohlensaurem Kalk und Magnesia (welche Basen im Caffee an die Gerbsäure gebunden sind) abzuscheiden, dampfte ab, behandelte mit Thierkohle, liess krystallisiren und die Krystalle aus Weingeist umkrystallisiren. — Döbereiner und Stickel befolgten ebenfalls die Runge'sche Methode. — Robiquet behandelte früher das kalte wässerige Caffeextract mit Magnesia, zog den Niederschlag mit Alkohol aus

filtrirte und dampfte das Filtrat ab. — Auf gleiche Weise behandelten Pelletier und Caventou die wässerige Lösung des geistigen Caffeeextracts. — Zennеck erhielt Caffein als krystallinisches Sublimat, wenn er den gepulverten Caffee, oder auch das wässerige, geistige oder essigsaure Caffeeextract, oder den mit Bleizucker behandelten, filtrirten und abgedampften wässerigen Caffeeauszug mit Glaspulver mengte und zwischen zwei Uhrgläsern im Sandbade erhitzte; doch zersetzt sich dabei das Caffein zum Theil. — Liebig fällt das wässerige Caffeeextract mit Bleiessig, filtrirt, digerirt zu Abscheidung der freien Essigsäure mit Bleioxydhydrat, bis dieses nicht mehr gefärbt wird, filtrirt, entfernt den Bleiüberschuss und verdampft das Filtrat zur Krystallisation. Die noch etwas gefärbten Krystalle werden mit Bleioxyd und Knochenkohle digerirt und durch mehrmaliges Auflösen in heissem Wasser und Krystallisiren gereinigt. — Robiquet und Boutron haben neuerdings empfohlen, den Caffee leicht zu rösten, um die Hornsubstanz desselben unlöslich zu machen, ihn dann zu pulverisiren, 2mal 20 Minuten lang mit seinem 4fachen Gewichte kochenden Wassers zu behandeln, zu coliren, die freie Säure der Flüssigkeit durch etwas Aetznatron zu sättigen, und dann durch Gallustinctur zu fällen. Der Niederschlag ist käsig und setzt sich nur dann gut ab, wenn die Flüssigkeit ganz neutral ist; man lässt ihn abtropfen, reibt ihn mit Aetzkalk zusammen, kocht das Gemenge einigemal mit Alkohol aus, destillirt von den erhaltenen Tincturen den Weingeist ab, dampft den Rückstand ein und reinigt die grünlichen Caffeinkrystalle durch Umkrystallisiren. — Das Caffein wird aus verschiedenen Caffeesorten in verschiedener, wohl nicht constanter, Menge erhalten — am reichlichsten, wie es scheint aus *Martinique*-Caffee. — Es ist der am wenigsten veränderliche Bestandtheil des Caffees und findet sich auch im gerösteten und gefaulten Caffee wenigstens zum grossen Theil unverändert wieder.

Aus dem Thee hat 1827 zuerst Oudry den krystallisirbaren Bestandtheil dadurch erhalten, dass er den Thee mit einer verdünnten Kochsalzlösung auszog, die Lösung abdampfte, den Rückstand mit Alkohol auszog, die Lösung verdampfte, mit Magnesia und Wasser digerirte und das Filtrat zur Krystallisation brachte. — Erst 1837 nahm Günther die Versuche über das Thein wieder auf. Durch Behandlung der alkoholischen Lösung des wässerigen Theeextracts mit Magnesia und Wasser erhielt er sowohl einen Niederschlag, aus welchem Alkohol etwas unreines Thein auszog, als eine Flüssigkeit, durch deren Abdampfung, Ausziehung des Extracts mit Alkohol, Krystallisation, Auflösen der Krystalle in Wasser, Fällen mit Bleiessig, Entfernen des Bleiüberschusses, Verdampfen des Filtrats und öfteres Umkrystallisiren aus Weingeist mehr und reineres Thein erhalten wurde. Behandlung eines weingeistigen Theeauszugs mit Bleiessig und des eingedampften Filtrats mit Magnesia u. s. w. liefert nur ein sehr unreines Thein. Besser ist

es, den Thee mit kaltem Alkohol von 85° auszuziehen, den Alkohl abzudestilliren, das Extract mit der 12fachen Wassermenge einigemal aufzukochen, zum Absetzen hinzustellen, die Flüssigkeit (welche kein Thein liefert) von der ausgeschiedenen harzigen Masse zu trennen, diese in Alkohol zu lösen, mit Bleiessig zu fällen, den Bleiüberschuss zu entfernen und das Filtrat abzudampfen. — Herzog hat später angegeben, man solle den gepulverten Thee bei gewöhnlicher Temperatur mit der 4fachen Menge Alkohol von 78—85° 48 Stunden lang digeriren, coliren, den Rückstand noch 3mal mit Alkohol behandeln, auspressen, die Flüssigkeiten durch Bleiessig fällen, filtriren, aus dem Filtrate den Bleiüberschuss entfernen, etwa ¾ abdestilliren, den sauren Rückstand mit Aetzkali neutralisiren, weiter abdampfen und erkalten lassen. Das ausgeschiedene noch gefärbte Thein wird durch Auflösen in Weingeist, Abwaschen mit kaltem Wasser und Auspressen zwischen Fliesspapier gereinigt. — Jobst stellte das Thein dar durch Fällung eines wässerigen Theedecocts mit Bleiessig. Entfernen des Bleiüberschusses, Abdampfen des Filtrats und öfteres Umkrystallisiren der erhaltenen Krystalle aus Wasser, Alkohol oder Aether. Die Mutterlaugen liefern durch Behandlung mit Thierkohle, abermalige Fällung durch Bleiessig u. s. w. noch mehr Thein. — Mulder kocht den Thee mit Wasser und einer Basis, welche mit Gerbstoff ein unlösliches Salz bildet (Magnesia, Kalk, Bleioxyd), verdunstet das filtrirte Decoct im Wasserbade zur Trockne und zieht aus dem mit Krystallen untermengten Rückstande das Thein durch Aether aus, welcher es bei freiwilliger Verdunstung in farblosen, reinen, wasserfreien Nadeln zurücklässt. — Das Thein ist nur zu 0,4—0,5 p. C. im chinesischen und zu 0,6—0,65 p. C. im japanischen Thee enthalten; der schwarze Thee scheint etwas mehr Thein zu liefern, als der grüne.

Vom Caffein sind bisher folgende Eigenschaften angegeben worden: Es krystallisirt in feinen, farblosen, seidenglänzenden, undurchsichtigen, biegsamen Nadeln oder auch bei langsamer freiwilliger Verdampfung in kürzeren und steiferen Prismen. Es ist für sich an der Luft unveränderlich; bei 100° giebt es 7,8 p. C. Krystallwasser ab, wird glanzlos und lässt sich nun leicht pulverisiren. In verschlossenen Gefässen erhitzt, schmilzt das Caffein und lässt sich ohne Zersetzung in wasserfreien Nadeln sublimiren. Bei Luftzutritt findet Zersetzung unter Entwicklung ammoniakalischer Produkte Statt. Das Caffein riecht nicht und schmeckt nach Pfaff, Zenneck und Runge schwach bitter, nach Stickel gar nicht. Es ist vollkommen neutral. Es löst sich in 50 Theilen kaltem, aber in viel weniger kochendem Wasser, ebenfalls leicht in Weingeist, schwer in absolutem Alkohol und Aether (nach Pfaff in letzterem gar nicht). Sowohl Alkalien, als Säuren befördern die Auflöslichkeit des Caffeins — ohne dasselbe, nach Pfaff, selbst im Kochen zu verändern oder sich damit zu verbinden. Nach Stickel erhält

man jedoch aus der essigsauren, salzsauren, schwefelsauren und phosphorsauren Lösung saure, mehr oder minder krystallinische Verbindungen. Barytwasser, von dem man theils annahm, dass es das Caffein unverändert löse, theils dass beim Kochen Ammoniak oder eine eigenthümliche Säure (Geiger) daraus entwickle, liefert nach Stickel beim Kochen mit Caffein weder Ammoniak noch Säure, sondern einen weissen Niederschlag, aus welchem sich durch Weingeist Caffein ausziehen lässt. Beim Erhitzen mit Aetzkali entwickelt das Caffein Ammoniak. — Die wässerige Caffeinlösung, welche sich lange unverändert hält, wird von Gallustinctur, Metallsalzen, Leimlösung Ammoniak, Schwefelcyankalium, neutralem und basisch essigsaurem Blei nicht verändert, aber von Barytwasser, ätzendem und kohlensaurem Kali und Chlorstrontium gefällt. Von diesen Angaben Stickels ist die über Gallustinctur zu berichtigen, da nach Robiquet das Caffein vollständig durch dieselbe gefällt wird. — Nach Pfaff, Liebig und Wöhler besteht das Caffein aus 49,9 C, 5,3 H, 29,3 N, 15,5 O, $= C_4 H_5 N_2 O$ — ist als der stickstoffreichste Pflanzenstoff. Atomgewicht 613,983.

Das Thein ist verhältnissmässig genauer untersucht, als das Caffein. In Bezug auf Krystallisation, Verhalten an der Luft und in der Wärme gilt hier dasselbe, wie beim Caffein. Mulder hat es auch in 6seitigen Säulen krystallisirt erhalten. Blättchen bildet nur unreines Thein. Günther nennt das Thein geschmacklos, Herzog und Mulder fanden beide, dass es zwischen den Zähnen knirsche und einen schwach bitteren Geschmack entwickle. Auch das Thein ist schwerer als Wasser und an der Luft unveränderlich. Die Krystalle enthalten ebenfalls Wasser, geben es in der Wärme ab, schmelzen nach Mulder bei 178° und sublimiren bei 185°. Die sublimirten Nadeln sind wasserfreies Thein. Die Löslichkeitsverhältnisse werden etwas anders angegeben, wie beim Caffein. Das bei 120° getrocknete Thein soll sich nämlich in 98—100 Theilen kalten, in jedem Verhältnisse kochenden Wassers, in ungefähr 100 Theilen absolutem Alkohol und 200 Theilen Aether auflösen. Das krystallisirte Thein löst sich leichter in Wasser, aber schwerer in Alkohol (158 Theilen) und namentlich in Aether (298 Th.). Auch das Thein ist völlig neutral. Chlor wirkt nicht darauf. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es aber in der Wärme. Concentrirte Salzsäure löst es auf und wirkt selbst in der Hitze nicht zersetzend. — Nach Mulder krystallisirt das Thein aus seinen sauren Auflösungen rein heraus; nur von der Salzsäure hält es etwas zurück, was aber beim Umkrystallisiren aus Wasser ebenfalls abgeschieden wird. Auch trocknes Salzsäuregas verbindet sich vorübergehend mit dem Thein zu einer lockeren Verbindung. Die einzige salzartige Verbindung des Theins, welche Mulder statuirt, ist die mit Gerbsäure, welche in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem löslich ist. Diese im Thee vorhandene Verbindung ist es, welche den heissen Theeaufguss beim Erkalten

trübt. — Nach Güntner und Herzog kann man jedoch aus den Lösungen des Theins in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure krystallisirbare Salze erhalten — nach Güntner sind diese Salze neutral (doch fand er mit Salzsäure auch ein saures) — nach Herzog sämmtlich sauer, in Nadeln krystallisirbar, in Aether schwer löslich, von saurem und bitterlichem Geschmack. Das salzsaure Salz wird bei Anwendung unverdünnter Salzsäure nach Herzog wasserfrei erhalten und selbst durch ständige Behandlung in einem trocknen heissen Luftstrome nicht völlig zersetzt An der Luft giebt es leicht einen Theil der Säure ab; es enthält im Mittel 13,98 p. C. Salzsäure. — Die organischen Säuren gaben dagegen keine Salze. — Aetzkali entwickelt in der Hitze aus dem Thein Ammoniak. Barytwasser, damit gekocht, entwickelt kein Ammoniak, giebt aber nach Mulder etwas kohlensauren Baryt und nach Abscheidung desselben durch Abdampfung eine syrupsdicke, in Alkohol lösliche Verbindung von Thein mit Baryt (s. unten). — Die wässerige Theinlösung wird von Säuren, Alkalien, Kalkwasser, Metallsalzen aller Art nicht gefällt aber von Galläpfelinfusion und andern gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten, worunter auch ein concentrirter Theinaufguss. Der Niederschlag ist in Alkohol und in kochendem Wasser löslich. — Mulder fand das bei 120° getrocknete Thein zusammengesetzt aus 50,2 C, 5,4 H, 28,5 N, 15,9 O; woraus er früher die Formel $C_{18} H_{24} N_9 O_4$ ableitete, da ihm ein Versuch durch Salzsäureabsorption das Atomgewicht = 2774 zu geben schien. Eine spätere Untersuchung des gerbsauren Theins, welches sich als ein 3fach basisches erwies, gab dagegen für das Atomgewicht die Zahl 648,7. Sowohl diese Zahl, als die Zahlen der obigen Analyse stimmen vollkommen mit dem Caffein überein. Einige Analysen von Jobst gaben ganz dasselbe Resultat. Das krystallisirte Thein enthält ½ Atom Wasser oder 7,2 — 7,4 p. C. Aus Aether, hie und da auch aus Wasser krystallisirt das Thein wasserfrei. Bei Vergleichung der Eigenschaften beider Körper wird auch die grosse Uebereinstimmung in die Augen fallen; die einzige wesentliche Differenz liegt in den Angaben über das Verhalten zu Säuren, welche aber noch der Revision bedürfen. Neuerdings hat nun Mulder zu zeigen versucht, dass dieser Stoff $C_4 H_5 N_2 O$ oder $C_8 H_{10} N_4 O_2$ ein Aether mit einer neuen, isolirt nicht bekannten Säure des Cyans $= C_4 H_{10} O + C_4 N_4 O$ sei. Es gründet diese Ansicht auf folgende Beobachtungen: Kocht man Thee- oder Kaffe-Decoct mit Kalküberschuss, so verändert sich die Ausbeute an Thein. — Kocht man Thein mit Barytwasser bei Abschluss der Luft, so wird etwas kohlensaures Baryt gebildet, wenig Ammoniak entwickelt, die Flüssigkeit enthält nach ½ Stunde noch viel unzersetztes Thein, salpetersaures Silber giebt aber in der Flüssigkeit einen Niederschlag von cyansaurem Silber. Erwärmt man Thein mit Barytwasser, ohne aber kochen zu lassen, so wird weder kohlensaurer Baryt noch Ammoniak ausgeschieden, die Flüssigkeit enthält aber doch Cyansäure. Gleichzeitig

bildet sich ameisensaures Ammoniak. Aehnlich wie Barythydrat, aber energischer wirkt Aetzkali. Das Caffein zerfällt also durch Baryt und Kali zunächst in Aether und cyanige Säure, letztere unter Concurrenz von Wasser wieder in ameisensaures Ammoniak und Cyansäure, welche sich mit dem Baryt verbindet. Der cyansaure Baryt zerlegt sich in kohlensauren Baryt und Ammoniak. — Vielleicht hängt der Einfluss kalkhaltiger Brunnenwässer auf den Geschmack beim Kochen von Thee und Caffee von einer theilweisen Zersetzung des Theins ab*)].

C. Narkotische Extractivstoffe.

[Nur wenige Stoffe dieser Abtheilung kennt man im reinen Zustande, insofern man an einen reinen Extractivstoff die Forderung machen muss, dass er farblos sei. Im reinen Zustande gefärbte Substanzen verweisen wir unter die Farbstoffe.

1) Antiarin oder Anthiarin, der wirksame Bestandtheil des javanischen Pfeilgiftes, (*Upas anthiar*) des eingetrockneten Saftes der *Anthiaris toxicaria*, war schon Pelletier und Caventou in unreiner Gestalt bekannt. Diese zogen ihn aus dem Gifte durch Wasser aus, schieden durch Filtration das Harz und einige andere Stoffe, so wie durch Abdampfen und Vermischen mit Alkohol das Gummi ab und liessen dann die Flüssigkeit freiwillig verdunsten. Sie erhielten so einen gelbbraunen, körnigkrystallinischen, sehr bittern, in Wasser und Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen, schwach alkalisch reagirenden Rückstand, dessen Lösung von Gallapfeltinctur gefällt wurde. — Mulder hat neuerdings dieses Pfeilgift analysirt, und dabei das Antiarin in reinerer Gestalt erhalten. Er zog das Gift mit kochendem Alkohol aus, liess die filtrirte Lösung erkalten, wobei sich ein weisses Harz, Wachs und etwas Eiweiss abschied, verdampfte die Lösung, zog das Antiarin aus dem Extracte durch Wasser aus und trennte es durch Krystallisation von dem mitaufgelöste Zucker und Extractivstoff. Dasselbe krystallisirt aus der heissen, wässerigen Lösung in silberweissen, glänzenden Blättchen, ist geruchlos, luftbeständig, schwerer als Wasser, giebt bei 112° 13,4 p. C. Wasser ab, ohne sich sonst zu verändern, schmilzt bei 221° und zersetzt sich, ohne sich

---

*) Es scheint nicht als ob das Caffein und Thein die wesentlichen Wirkungen des Thees und Caffees bedingten — doch müssen darüber noch directe Versuche angestellt werden. Merkwürdig ist es, dass diese beiden Substanzen gerade ein und dasselbe krystallisirbare Princip enthalten. Ueber das Verhalten desselben zu den übrigen Bestandtheilen des Caffees und Thees, namentlich beim Rösten, Bereiten der Aufgüsse u. s. w. siehe die letzte Abtheilung. Anm. d Uebers.

zu verflüchtigen, bei 240° unter Entwicklung saurer Produkte. Es löst sich in 251 Th. kaltem, 70 Th. kochendem Wasser, 70 Th. Alkohol und ziemlich 3000 Th. Aether. Desgleichen ohne Veränderung in verdünnten Säuren und Alkalien, in conc. Salzsäure und Salpetersäure. Von conc. Schwefelsäure wird es aber gebräunt. Auch durch Kochen mit Magnesia und Wasser wird Antiarin weder verändert, noch ausgefällt. Mit trocknem Salzsäuregas oder Ammoniakgas verbindet es sich nicht. Die wässerige Lösung ist völlig neutral und wird von Galläpfelinfusion nicht gefällt. — Das Antiarin enthält keinen Stickstoff; es besteht aus 63,4 C, 7,5 H, 29,1 O = $C_{14}H_{20}O_5$. Das Krystallwasser beträgt 2 Atome. — Das Antiarin allein bedingt die Eigenschaften des Pfeilgiftes und wirkt höchst energisch, da es aber nicht flüchtig ist, ergiebt sich von selbst, dass die Angaben über die Wirkung dieses Pfeilgiftes und der *Anthiaris toxicaria* (des berüchtigten Upasbaumes) übertrieben sind. Mehr darüber in der letzten Abtheilung.

2) Tanghinin. (Tanghinkampher). Die giftigen Samenkörner der *Tanghinia madagascariensis* enthalten ein eigenthümliches, krystallinisches Princip, welches von Henry und Olivier dargestellt worden ist. Wenn man nämlich diese Samen durch Pressen vom Oel befreit und dann mit Aether auszieht, schiessen bei freiwilliger Verdunstung kleine, durchsichtige, glänzende Schuppen von brennendem, nachher bitterem, zusammenschnürendem Geschmacke an, welche an der Luft verwittern, in der Hitze wie Harz schmelzen, nicht flüchtig sind, sich in Wasser nicht, aber in Alkohol und Aether lösen, völlig neutral, weder mit Säuren, noch Alkalien verbindbar und stickstofffrei sind. — Man hat diesen Stoff oft mit Unrecht den Kampherarten zugezählt und jenes bittere Extract für den wirksamen Bestandtheil der Tanghinkörner gehalten, welches man durch Alkohol aus der mit Aether erschöpften Masse erhält. Dasselbe ist ein Gemenge mehrerer Stoffe (Harz und Extractivstoff nach Pelletier und Caventou) und stellt eine zähe, braune, schwach bittre, sauer reagirende Masse dar, welche sich in Wasser löst und aus der Lösung von Säuren bläulichgrün, von Alkalien und Erden braun, von Chlorwasser weiss gefällt wird. Ammoniak bewirkt nur eine braune Färbung. — Dass aber das oben beschriebene farblose krystallinische Tanghinin als energisches Gift wirkt, ist durch Versuche erwiesen.

Von folgenden, nur in unreiner Gestalt dargestellten Stoffen glaubt man, dass sie wirklich eigenthümlicher Art sind; in der Form, wie wir sie kennen, stellen sie eigentlich sie nur etwas reinere wirksame Extracte der betreffenden Pflanzen dar:

3) Amanitin. Nach le Tellier enthalten die meisten giftigen Schwämme, namentlich aber *Agaricus muscarius* und *bulbosus* eine eigenthümliche Substanz. Wenn man den ausgepressten Saft dieser Pilze durch

Erhitzung von Eiweiss trennt, dann mit Bleiessig fällt, aus der Flüssigkeit den Bleiüberschuss entfernt und das Filtrat abdampft, erhält man ein bräunliches, sehr giftig wirkendes Extract, welches sich leicht in Wasser löst, an Alkohol und Aether nichts abgiebt, durch Kochen mit Wasser seiner giftigen Eigenschaften nicht beraubt, durch Säuren und Alkalien nicht gefällt wird. Es reagirt schwach alkalisch; sättigt man mit irgend einer Säure und lässt krystallisiren, so erhält man Anfangs ein reineres Kalisalz (denn das Extract enthält essigsaures Kali, welches bekanntlich beim Abdampfen einen Theil der Säure abgiebt und alkalisch wird), später aber gefärbte, giftig wirkende Krystalle. Diese sollen nach Le Tellier's Meinung Amanitin in chemischer Verbindung enthalten (?).

4) Ergotin. Wenn man nach Wiggers Mutterkorn (*Secalé cornutum*) mit kaltem Aether von Fett befreit, dann mit Alkohol auskocht, von den Tincturen den Weingeist abdestillirt und den Rückstand mit Wasser vermischt, so fällt ein feines rothbraunes Pulver nieder, welches Wiggers als wirksames Princip des Mutterkorns ansieht. Dasselbe riecht, namentlich in der Wärme, eigenthümlich, schmeckt scharf bitter und aromatisch, wird in der Hitze, ohne zu schmelzen unter eigenthümlichen Geruche zersetzt, löst sich nicht in Wasser (färbt aber dasselbe röthlich), aber in Alkohol mit rothbrauner Farbe; sehr wenig in Aether. Chlorwasser fällt die alkoholische Lösung, welche völlig neutral ist, mit weisser Farbe. Es wird nicht von verdünnten Säuren, aber von conc. Schwefelsuäre mit rothbrauner Farbe gelöst und von Wasser aus dieser Lösung niedergeschlagen. Eben so Essigsäure. Aetzende Alkalien lösen es ebenfalls auf.

5) Lactucin. Nach Buchner soll man die wirksame Substanz des *Lactucariums* (*Thridaciums*), des eingetrockneten Saftes der *Lactuca virosa* (und *sativa*) auf folgende Weise erhalten können: Man zieht das Lactucarium mit Wasser aus, dampft ab, behandelt das Extract mit Alkohol, versetzt den sauren Auszug mit Barytwasser in Ueberschuss, dampft ab und zieht den Rückstand mit Aether aus. Durch Verdampfung erhält man eine gelbe, nicht krystallinische, körnige, stark bittre Masse, welche in der Wärme unter balsamischen Geruche zersetzt wird ohne zu schmelzen, sich in Wasser wenig, in Aether besser, am leichtesten in Alkohol löst; weniger gut in verdünnten Säuren und noch weniger in Ammoniak. Es wird von Galläpfelinfusion nicht gefällt. — Es ist hierbei zu bemerken, dass das in Frankreich officinelle Lattichwasser, d. h. das über frische Lactucastengel destillirte Wasser narkotisch riecht — was sich aber mit der Zeit verliert. Diess deutet auf einen leicht zerstörbaren, flüchtigen, narkotischen Stoff in der *Lactuca*.

6) Loliin. Eben so wenig ganz rein ist wohl das sehr energisch wirkende, narkotische Extract, welches Bley auf folgende Weise aus den

Samen des Taumellolchs (*Lolium tremulentum*) auszog: Er zog die Samen mit kaltem Wasser aus, behandelte das Extract mit absolutem Alkohol, destillirte von der Tinctur ¾ ab, zog den Rückstand mit Wasser aus, filtrirte, verdampfte die Lösung zur Trockne, löste den Rückstand in Alkohol und fällte durch Aether. Der mit Aether gewaschene und getrocknete Niederschlag bestand aus einer schmutzigweissen, leichten, blättrig-pulvrigen Substanz, welche in der Hitze schmolz und sich zersetzte, in Wasser und heissem Alkohol löslich, in kaltem Alkohol und Aether unlöslich war, von concentrirten Säuren zersetzt wurde. Die wässerige Lösung reagirte schwach sauer, reducirte Goldchlorid, wurde von Kali stark weiss, von Bleizucker, Gallustinctur und Leimlösung wenig gefällt, von salpetersaurem Silber getrübt, von Sublimat, Platinchlorid, Eisenchlorid, Kalkwasser, Ammoniak und Jodtinctur nicht verändert.

7) Fagin. Herberger hatte schon vor einiger Zeit auf Buchners Veranlassung die Bucheckern untersucht und daraus keine Blausäure, aber ein gelbliches, ekelhaft bitteres, für sich nicht, aber mit Wasser und Alkohol wie es schien zum Theil flüchtiges narkotisches Extract erhalten, welches sich in Wasser, Aether und Alkohol, auch in verdünnten Säuren löste, aber keine krystallisirbaren Salze gab. — Zanon presste aus den Bucheckern das Oel ab, machte den Rückstand mit Wasser zur Emulsion, filtrirte, versetzte die Flüssigkeit mit Kalkhydrat im Ueberschuss, trocknete ein, zog die trockne Masse mit kaltem Alkohl aus, filtrirte, destillirte ¾ des Alkohols ab und verdampfte den Rückstand. Er erhielt so eine gelbe, klebrige Masse von süsslichem Geschmack, welche mit Schwefelsäure eine neutrale, bittre, in Wasser und Alkohol lösliche, in kleinen grüngelben Prismen krystallisirende Verbindung liefern soll. Sie selbst ist in Wasser wenig, in Alkohol besser löslich. Das Fagin wird auch durch Ammoniak, Magnesia, kohlensaure Alkalien, unmittelbar aus der Bucheckernemulsion niedergeschlagen. — Es scheint demnach, als ob in diesem Fagin ein Alkaloid enthalten sei, wie diess vielleicht noch mit manchem uns nur in unreiner Gestalt bekannten Extractivstoffe der Fall ist.]

D. Scharfe Extractivstoffe.

[Mehrere der hier aufgeführten, meist nur in unreiner Gestalt bekannten Stoffe könnten vielleicht eben so gut zu den sogenannten Weichharzen gerechnet werden, wenigstens kommen in mehreren derselben harzige Substanzen sicher als Beimengung vor — so z. B. Capsicin, Cubebin u. s. w. Um wenigstens ein Anhalten zu haben, verweisen wir alle diejenigen scharfen Stoffe, welche entweder für sich schon flüchtig sind oder doch bei Destillation der betreffenden Pflanzen mit Wasser übergehen in eine besondere

Abtheilung der ätherischen Oele und zwar die festen neben den Kampher, die in fester Gestalt nicht isolirten neben das Senföl, welches sich als Grundtypus dieser flüchtigen scharfen Stoffe betrachten lässt.

1) Arthanitin oder Cyclamin, in der Wurzel von *Cyclamen europaeum* durch Saladin entdeckt, später auch von Buchner und Herberger untersucht. Die Wurzel der *Primula veris*, in welcher nach Saladin etwas Arthanitin vorkommen soll, enthält nach Hünefeld kein solches, sondern einen andern, geschmacklosen Stoff, das weiterhin zu erwähnende Primulin. Vielleicht hat dieses in Verein mit dem ebenfalls von Hünefeld dargestellten Primelkampher Veranlassung zu der Täuschung Saladins gegeben. — Nach Saladin ist das Arthanitin in die Wurzel von *Cyclamen europaeum* von Aepfelsäure begleitet. Er zog die Knollen mit kaltem Wasser aus, liess den Auszug absetzen, filtrirte, dampfte ab (indem er dazwischen das ausgeschiedene Eiweiss absonderte), kochte das Extract mit Alkohol aus, destillirte den Alkohol ab und liess den Rückstand durch freiwillige Verdunstung krystallisiren. — Buchner und Herbergner zogen dagegen die Wurzel mit Alkohol aus, liessen den Auszug allmählig verdampfen, zogen aus dem Rückstand das Wachs durch Aether aus, behandelten den Rückstand mit kaltem Wasser, lösten das Uebrige in kochendem Wasser, zogen das durch Abdampfen letzterer Lösung gewonnene Extract mit absolutem Alkohol aus und dampften den Auszug bei gelindester Wärme zur Krystallisation ab. Die erhaltenen Krystalle reinigte man durch Wiederauflösung in Alkohol und Behandlung mit Thierkohle. — Das reine Arthanitin bildet weisse, krystallinische Körner, von sehr scharfem und kratzendem Geschmack, ohne Geruch und ohne Reaction auf Pflanzenfarben. In der Hitze zersetzt es sich ohne im geringsten flüchtig zu sein. Schon bei mässiger Wärme erleidet es eine Zersetzung, welche Ursache ist, dass die Knollen des *Cyclamen europaeum* so leicht ihre Wirksamkeit verlieren. Es löst sich schwer in Wasser, gar nicht in Aether, aber leicht in Alkohol. Letztere Lösung wird von Wasser, Aether und Galläpfeltinctur — nicht aber von Kalk- Baryt- Quecksilber- und Zinnsalzen gefällt. In verdünnter Essigsäure ist es etwas löslich, doch vermindern Säuren und Alkalien im Allgemeinen die Auflöslichkeit in Alkohol. Ammoniak fällt indessen die alkoholische Arthanitinlösung nicht (nach Buchner und Herberger), ja, im grossen Ueberschuss angewendet trübt es dieselbe nicht einmal. Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Arthanitin in Oxalsäure. Concentrirte Schwefelsäure wirkt unter violettrother Färbung zersetzend — doch konnten Buchner und Herberger in der Kälte diese Färbung nicht wahrnehmen, in der Hitze trat Verkohlung ein. — Durch Versuche an Thieren ist erwiesen, dass das Arthanitin stark purgirend wirkt; auf die Haut hat es keine Wirkung.

2) **Elaterin** oder **Momordicin.** Aus den sogenannten Eselsgurken (Früchten von *Momordica Elaterium*), deren eingetrockneter Saft unter dem Namen *Elaterium* bekannt ist, stellte BRACCONNOT bereits vor längerer Zeit durch Ausziehung des wässerigen Extracts mit Alkohol, Fällung durch Bleizucker, Entfernung des Bleiüberschusses und der Weinsäure und Abdampfen des Filtrats ein bittres Extract dar, welches aber offenbar ein Gemenge verschiedener Stoffe ist und von dem eigenthümlichen wirksamen Princip nur wenig zu enthalten scheint. — PARIS glaubte später, dass jene weiche, grüne, harzige Masse, welche man erhält, wenn man das wässerige Extract durch Alkohol auszieht und den Abdampfungsrückstand des Auszuges mit heissem Wasser behandelt, die wirkame Substanz sei; er nannte sie deshalb **Elaterin** (welchen Namen später MORRIER dem färbenden Bestandtheile beilegte). — HENNEL machte einmal das sogenannte *Elaterium album*, d. h. den sich beim Klären des frisch ausgepressten Saftes absetzenden stärkmehlreichen Bodensatz (im Gegensatz zu welchem man auch das eigentliche *Elaterium* mit dem Beinamen *nigrum* versieht) zum Gegenstande seiner Untersuchung. Er erhielt daraus durch Behandlung mit kochendem Alkohol beim Erkalten des Auszugs Krystalle, welche sich durch Aether von Harz und Blattgrün befreien lassen. Die Krystalle schienen ihn nicht stickstoffhaltig zu sein — er hielt aber nicht sie, sondern das Harz für das Wirksame. — Diese krystallinische Substanz ist aber nach Versuchen von DUNCAN wirklich der wirksame Stoff und später von MORRIER ebenfalls durch Digestion des Elateriums mit Alkohol, Abdampfen zu dünner Oelconsistenz und Vermischen mit vielem kochenden Wasser dargestellt worden. Das Elaterin fällt als weisser Niederschlag zu Boden, während der Farbstoff (das grüne Harz) gelöst bleibt. Das Elaterin wurde durch Waschen mit Wasser, Wiederauflösen in kochendem Alkohol und Fällen durch Wasser gereinigt. — CLAMOR MARQUART zieht den abgedampften Saft ebenfalls mit Alkohol aus und fällt das Elaterin durch Wasser, reinigt es aber mittels Aether. — Das so erhaltene reine Elaterin bildet ein krystallinisches, aus mikroskopischen, seidenglänzenden Prismen bestehendes, fast weisses Pulver ohne Geruch und von schwachem, scharfem (nach MORRIER ausserordentlich bittrem) Geschmack; in der Hitze zersetzt es sich unter schwach ammoniakalischem Geruche. Es ist neutral, in Wasser nicht, in Aether wenig, in Alkohol leicht löslich. In verdünnten Säuren löst es sich wenig, in Alkalien gar nicht. Von concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt — von letzterer mit dunkelrother Farbe gelöst. — LANDERER glaubt aus einigen Versuchen auf einen alkalischen Bestandtheil des Elateriums schliessen zu können: Er liess den ausgepressten Eselsgurkensaft durch mehrtägiges Stehen an der Luft sich klären, filtrirte, dampfte ab, zog durch Alkohol aus, verdunstete diesen ebenfalls und digerirte das bittere Extract, dessen Lösung stark von Gallustinctur

gefällt wurde, mit Salzsäure. Die erhaltene Lösung gab mit Ammoniak einen Niederschlag, welcher sich in Weingeist löste und nach Behandlung mit Thierkohle daraus in kleinen, farblosen, rhomboedrischen Krystallen anschoss, deren Lösung scharf und kratzend schmeckte. — Aus dem frischen Safte setzte sich andererseits freiwillig ein Harz ab, welches bei Destillation mit Wasser und etwas Weinsäure ein sauer reagirendes, ausserordentlich brennend schmeckendes Destillat gab und stark purgirend wirkte.

3) Imperatorin. Osann entdeckte zuerst in der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* durch Ausziehung derselben mit Aether einen krystallinischen Bestandtheil, den Wackenroder näher untersuchte. Man stellt diesen Stoff am besten so dar, dass man die zerstossene Wurzel mit ihrem 2—3fachem Gewichte Aether extrahirt, den Aether abdestillirt, den Rückstand zur Krystallisation hinstellt, und die ausgeschiedenen Krystalle durch wiederholte Krystallisation aus Aether und später aus heissem Weingeist reinigt. Das anhängende flüchtige Oel kann man auch durch gelindes Schmelzen und Wiederauflösen in Weingeist, das fette Oel dagegen durch Behandlung mit kalter Kalilauge, Abwaschen mit kaltem Weingeist und Wiederauflösen in heissem Alkohol abscheiden. — Reines Imperatorin bildet farblose, durchsichtige, glänzende, geschoben vierseitige Prismen, welche nicht riechen, aber brennend scharf, pfefferartig schmecken. Es schmilzt bei 75°, verbreitet in stärkerer Hitze weisse, zum Niessen reizende Dämpfe, und verbrennt ohne Rückstand. Das geschmolzene Imperatorin erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse. Es löst sich nicht in Wasser, aber ziemlich in 13 Theilen kaltem Alkohol von 80 p. C., leichter noch in Aether und Oelen. Die alkoholische Lösung ist neutral, durch Wasser fällbar. Jod giebt schon in der Kälte eine rothbraune, in der Hitze sich wieder zersetzende Verbindung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Imperatorin mit rothbrauner Farbe und wird durch Wasser wieder weiss (unverändert?) niedergeschlagen. Concentrirte Salpetersäure giebt in der Kälte eine gelbe Lösung mit dem Imperatorin, welche durch Wasser orangegelb gefällt wird. Aetzammoniak wirkt wenig auflösend, vollständig aber heisse Aetzkalilauge; aus letzterer Lösung wird das Imperatorin durch Säuren fast unverändert ausgefällt. — Das durch Behandlung mit kalter verdünnter Kalilauge u. s. w. gereinigte und durch Schmelzen im Chlorcalciumbade ausgetrocknete Imperatorin besteht nach Döbereiner j. aus 73,6 C, 6,2 H, 20,2 O, was der Formel $C_{24}H_{24}O_5$ entsprechen würde; auch so ziemlich der Formel $C_{40}H_{42}O_8$, welche zum Piperin in einer einfachen Beziehung steht, die aber nur hypothetisch ist und dort erörtert werden soll.

4) Piperin. Oerstedt erhielt zuerst aus dem schwarzen Pfeffer eine eigenthümliche Substanz, als er den alkoholischen Auszug mit Salzsäure und

Wasser versetzt, filtrirte, den Alkohol abdestillirte und den Rückstand durch Kali fällte; er hielt es für ein Alkaloid, da es, wahrscheinlich wegen des anhängenden Kali, alkalisch reagirte. PELLETIER konnte auf diese Weise nichts erhalten, wohl aber, wenn er den schwarzen oder weissen Pfeffer mit Alkohol auszog, den Auszug abdampfte, das Extract mit Wasser auskochte, das Ungelöste wieder in Alkohol auflöste und die Lösung krystallisiren liess. HENKENIUS verfuhr ähnlich, er behandelte aber die alkoholische Lösung vor der Krystallisation mit Kohle. Farblos erhielt er indessen das Piperin auch nicht. Eben so giebt auch das Verfahren von PFEIL, welcher den alkoholischen Pfefferauszug mit Salzsäure und Kalkhydrat auf analoge Weise wie OERSTEDT behandelt, nur ein gelbes Produkt. — Die beste Methode ist die von POUTET, welcher den weissen entschälten Pfeffer mit Alkohol auszieht, das Extract mit verdünnter Kalilauge behandelt, das Ungelöste abfiltrirt, mit Wasser auswäscht, in Alkohol auflöst und die Lösung im Sandbade verdunstet Der hellgelbe krystallinische Rückstand wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol entfärbt. Auch durch kalten Aether lässt es sich nach VOGEL reinigen. — CLEMSON, welcher glaubt, dass das Piperin durch Behandlung mit Kali zersetzt werde, behandelt das alkoholische Extract des Pfeffers mit kaltem Alkohol, versetzt die Lösung mit etwas Kalk, lässt krystallisiren und reinigt die Krystalle vollends durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Thierkohle]. — Ganz reines Piperin (der anhängende fette und scharfe Stoff lässt sich schwer ganz entfernen) ist weiss und krystallisirt in durchsichtigen, vierseitigen Prismen, es ist geruch- und geschmacklos und völlig neutral — bei 100° schmelzbar, aber nicht flüchtig. Unreines Piperin, nach den frühern Methoden dargestellt, ist schwefelgelb, und schmeckt mehr oder weniger scharf. Bei Zersetzung in der Hitze giebt es ammoniakalische Produkte, es löst sich in kaltem Wasser gar nicht, in kochendem wenig, leicht in Alkohol, schwieriger in Aether und Oelen; in verdünnten Säuren und in Alkalien gar nicht. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Piperin mit dunkelrother Farbe, wird aber aus der Lösung wieder weiss niedergeschlagen. Concentrirte Salpetersäure färbt es grüngelb, später roth und löst es unter Bildung von Oxalsäure und Pikrinsalpetersäure auf. Concentrirte Salzsäure giebt eine dunkelgelbe, Essigsäure eine farblose Lösung. — Das Piperin ist von verschiedenen Chemikern untersucht worden. HENRY und PLISSON fanden 76,1 C, 10,3 H, 13,6 O — sie hatten den Stickstoff ganz übersehen. PELLETIER erhielt 70,4 $C_{\frac{1}{2}}$, 6,8 H, 4,5 N, 18,3 O = $C_{40} H_{48} N_2 O_8$. LIEBIG dagegen 70,7 C, 6,6 H, 4,1 N, 18,6 O = $C_{40} H_{40} N_2 O_8$. [Diese Formel weicht nur im Sauerstoff von der des Narkotins ab und um 1 Atom Ammoniak von der oben angegebenen Formel des Imperatorins. REGNAULT hat neuerdings bei einer Analyse des krystallisirten Piperins 72,1 C, 6,8 H, 4,9 N, 16,2 O erhalten, was der Formel $C_{34} H_{38} N_2 O_6$ entsprechen würde. Leider ist über

die Darstellungsweise des analysirten Piperins nichts angegeben. — Man hat bekanntlich dem Pipeirn antifebrile Wirkungen zugeschrieben.]

[5) Cubebin. Es ist wahrscheinlich, dass die Cubeben einen dem Piperin ähnlichen Stoff enthalten; man hat ihn aber noch nicht rein dargestellt. Was man bis jetzt unter Cubebin versteht, sind zwei ganz verschiedene, beiderseits noch gemengte alkoholische Extracte. Mohnheim befreite die Cubeben erst von einem gelbgrünen Harze durch Aether, zog dann den Rückstand mit Alkohol aus, behandelte das Extract erst mit Wasser und dann mit siedendheissem Alkohol Die alkoholische Lösung setzte beim Erkalten ein weiches Harz ab, welches man abschied, um durch Verdunstung das Cubebin zu erhalten. Dieses ist eine gelbgrüne, scharf schmeckende, sehr leicht schmelzbare, zum Theil flüchtige und destillirbar, in Alkohol, Aether, fetten Oelen und Essigsäure lösliche, in Terpentinöl, Schwefelsäure und Kalilauge unlösliche Masse — ein offenbares Gemenge, welches vielleicht auch noch Aether zurückhält. — Cassola dagegen zieht die Cubeben gleich mit Alkohol aus, destillirt den Alkohol ab, fällt die wässerige Flüssigkeit kochend mit Bleiessig, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht und trocknet ihn und zieht das Cubebin durch Alkohol aus. Es bildet eine weiche, grüngelbe, bei 30° flüssig werdende, erst süsslich, später brennend schmeckende Masse ohne Spuren von Krystallisation. Es ist neutral, in kochendem Wasser kaum, in Aether und Alkohol leicht löslich, wird von concentrirter Schwefelsäure karmoisinroth gefärbt, von Salzsäure und Salpetersäure nicht angegriffen. — Nach einer Bemerkung von Steer wird die Gewinnung des Cubebins sehr erleichtert, wenn man vorher durch Dampf, Destillation das ätherische Oel entfernt. Es gelang dann aus 28 Pfund Cubeben 1½ Pfund krystallinisches (?), zeisiggrünes Cubebin auszuziehen.

6) Capsicin. Wenn schon das Cubebin sich den sogenannten Weichharzen sehr näherte, so ist diess noch mehr mit dem von Braconnot aus den Samenhülsen des spanischen Pfeffers dargestellten Capsicin der Fall, welches wir kein Bedenken tragen dahin zu verweisen.]

7) Scillitin (*Scillitite**)). Die Meerzwiebel enthält einen sehr kräftig wirkenden Stoff, welcher zuerst von Vogel in etwas unreiner Gestalt dargestellt wurde. Dieser dampfte den frisch ausgepressten Meerzwiebelsaft zur Extractdicke ein, zog mit Alkohol aus, verdampfte, löste den Rückstand in Wasser, fällte den Gerbstoff durch Bleizucker, entfernt den Bleiüberschuss, und dampft das Filtrat ab. Der Rückstand ist zwar farblos, muss aber nach Tilloy doch noch durch Wiederauflösen in Alkohol, Vermischen mit Aether, Filtriren und Abdampfen von Zucker befreit werden. Wenn man dieses zuckerhaltige

*) Thomsen endigt die Namen aller Extractivstoffe auf *ite*, daher wir nur die Ausnahmen besonders bezeichnen werden.

Scillitin auflöst und mit Thierkohle behandelt, so nimmt die Kohle alles Scillitin auf und lässt reinen Zucker in der Auflösung. Es ist daher besser, die trockne Wurzel mit Alkohol auszuziehen, den Alkohol abzudestilliren, den Rückstand mit Spiritus von 0,812 zu vermischen, die ungelöst bleibende Masse mit Spiritus auszukneten, die alkoholische Flüssigkeit abzudampfen, durch Aether aus dem Extracte ein gelbes, scharfes und bittres Fett auszuziehen und aus dem Rückstande durch Behandlung mit Wasser das Scillitin als eine feine flockige Masse abzuscheiden, welche in heissem Wasser zusammensickert und nach dem Erkalten spröde wird. — Reines Scillitin soll eine farblose, spröde, harzartige, äusserst bitter schmeckende Masse bilden, welche sich in der Hitze aufbläht und zersetzt wird (nach Tilloy unter urinösem Geruche). Es ist in Wasser löslich, besser noch in Alkohol, gar nicht in Aether und verdünnten Säuren. — Es wirkt äusserst giftig. — Durch Ausziehung frischer Meerzwiebeln mit verdünnter Schwefels., Concentriren des Auszugs, Versetzen mit Kalkhydrat im Ueberschuss, Abfiltriren, Abwaschen, Trocknen und Ausziehen der Kalkmasse mit Alkohol, endlich freiwillige Verdunstung des letztern will Landerer eine prismatisch krystallisirende, bittere, — nicht scharfe — alkalisch reagirende Substanz erhalten haben, welche sich in Wasser nicht, aber in 120 Theilen Alkohol auflöst, Säuren sättigt und damit in gelbbraunen Nadeln krystallisirbare Verbindungen giebt. Die aus 18 Pfund Wurzeln erhaltene Menge betrug jedoch nur 2½ Gran.

8) **Bryonin**, in der *rad. Bryoniae albae*, wahrscheinlich nur in sehr unreiner Gestalt bekannt; zuerst bemerkt von Vauquelin, später von Vitalis und Frémy durch Fällung des frischen Wurzelsaftes durch Ammoniak, Filtriren und Abdampfen erhalten, dann von Brandes und Firnhaber durch Aufkochen des frischen Saftes, Filtriren, Fällen mit Bleiessig, Entfernen des Bleiüberschusses, Abdampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol; endlich von Dulong durch Abdampfen des verdünnten, durch Stehenlassen, Absetzen, Aufkochen und Filtriren geklärten Saftes, Ausziehen des Extractes mit warmem Alkohol, Abdampfen des Auszugs, Ausziehen des Rückstandes mit Wasser und Verdunsten der wässerigen Lösung. — Das Bryonin, wie es auf eine der beiden letzteren Weisen erhalten wird, ist ein gelbbraunes, sehr bitteres, in Wasser und Alkohol lösliches, in Aether unlösliches, bei Zersetzung in der Hitze stickstoffige Produkte lieferndes, völlig neutrales und gar nicht krystallisirbares Extract. Es wird von Chlor nicht verändert, von conc. Schwefels. mit erst blauer, dann äusserst dunkelgrüner Farbe gelöst, von Salpeters. mit gelber Farbe aufgenommen und durch Erwärmung zersetzt, von Salzs. mit brauner Farbe verändert aufgelöst. Alkalien lösen es unverändert auf. Die wässerige Lösung wird von Galläpfelinfusion, Bleiessig, Goldchlorid, salpetersaures Silber und salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt, nicht aber von Bleizucker, Brechweinstein, Zinn- Zink- Kupfer- und Eisensalzen.

9) **Colocynthin** (Coloquinthenbitter). Auch diesen Stoff kennt man schwerlich rein. VAUQUELIN zog das Coloquinthenmark nur mit Alkohol aus und dampfte ab, MEISSNER zog dieses Extract noch einmal mit Wasser aus; BRACONNOT und HERBERGER begnügten sich jedoch damit nicht; Beide ziehen das Mark mit Wasser, und das erhaltene Extract durch Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wird abgedampft und nur von BRACONNOT bloss durch Abwaschen mit wenig Wasser von essigsaurem Kali gereinigt, nach HERBERGER aber in vielem warmem Wasser gelöst, durch Bleizucker gefällt, aus der Flüssigkeit der Bleiüberschuss entfernt, das Filtrat concentrirt, mit Ammoniak versetzt, die gefällten gelben Flocken in Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und abgedampft. Indessen stimmen die Eigenschaften des von HERBERGER dargestellten Colocynthins ganz mit denen des BRACONNOT'schen überein, nur dass jenes von Galläpfelinfusion nicht gefällt wird also reiner ist. — Das Colocynthin bildet eine gelbbraune oder röthliche, durchscheinende, pulverisirbare, intensiv bitter schmeckende, nach BRACONNOT schwach alkalisch reagirende, wie ein Harz brennbare und bei seiner Zersetzung in der Hitze auch etwas Ammoniak liefernde Masse. Es löst sich in 5 Theilen kaltem, noch weniger heissem Wasser, auch in Alkohol und Aether. Aus den wässerigen Lösungen wird es von Säuren und zerfliesslichen Salzen als klebrige, in Wasser nicht mehr lösliche Masse niedergeschlagen — aber nicht von Alkalien und Erden. Die Lösung wird von Chlor weiss gefällt, auch von Eisenvitriol, Kupfervitriol und salpetersaurem Quecksilberoxyd. Von Salpetersäure wird es zersetzt und aufgelöst.

10) **Cathartin, Cytisin.** LASSAIGNE und FENEULLE bezeichnen mit dem Namen Cathartin die von ihnen dargestellte, unreine, wirksame Substanz der Sennesblätter, welche auch in den *folliculis Sennae* vorkommt. Nach PESCHIER und JACQUEMIN kommt derselbe Stoff auch in *Anagyris foetida* und *Coronilla varia* vor und ist identisch mit dem von CHEVALLIER und LASSAIGNE aus den Samen von *Cytisus alpinus* und *Cytisus laburnum* dargestellten **Cytisin**. Man erhält den Stoff möglichst rein, wenn man das wässerige Decoct der Sennesblätter durch Bleizucker fällt, den Bleiüberschuss entfernt, das Filtrat abdampft, den Rückstand mit Alkohol auszieht, den Auszug verdunstet, das vorhandene essigsaure Kali durch schwefelsäurehaltigen Alkohol zersetzt, die Lösung filtrirt und nochmals wie oben mit Bleizucker behandelt. Durch Behandlung des so gewonnenen Cathartins mit Magnesia und mit Thierkohle kann man noch etwas Gummi entfernen, ohne dass jedoch das Cathartin dadurch krystallisirbar würde. Das **Cytisin** erhält man durch Ausziehung des alkoholischen Extracts der Samen mit Wasser und Behandlung der Lösung mit Bleizucker wie oben. — Der Stoff bildet ein gelbbraunes (rothgelbes, grüngelbes) unkrystallisirbares Extract, welches an der Luft feucht wird, bitter und ekelhaft schmeckt, in der Hitze unter Bildung

von etwas Ammoniak sich zersetzt, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich ist. Chlor zerstört es, Jod wirkt nicht ein, Alkalien färben es dunkler, Säuren verbinden sich nicht damit. Die wässrige Lösung, welche durch längeres Kochen viel von ihrer purgirenden Kraft verliert, wird von Galläpfelinfusion, salpetersaurem Silber und Bleiessig gelb, von schwefelsaurer Thonerde braun, von Bleizucker und Brechweinstein nicht gefällt.

11) Serpentarin. Lassaigne und Chevallier haben aus dem Decoct der Serpentariawurzel durch Fällung mit Bleizucker, und Auskochen des ausgewaschnen und getrockneten Niederschlags mit Alkohol, Verdunsten der alkoholischen Lösung, Ausziehen des Extracts mit Wasser und Verdampfen ein goldgelbes Extract erhalten, welches bitter und scharf schmeckt, durch Alkalien braun gefärbt und von Bleiessig, aber nicht von andern Metallsalzen gefällt wird. Sie halten diesen offenbar nicht reinen Stoff für das wirksame Princip der Serpentaria.

12) Alismin. Diese von Juch aus *Alisma Plantago* ausgezogene scharfe und bittre Substanz ist nicht näher untersucht. Der Geschmack soll durch Säuren gemildert werden.

13) Arnicin. Die Arnicawurzel soll nach Lassaigne und Chevallier einen bräunlichgelben, in Wasser und Alkohol löslichen, durch Gallustinctur und Bleiessig fällbaren Extractivstoff enthalten. Nach Peltz ist jedoch das scharfe grünliche Harz der wirksame Bestandtheil.

14) Asarin. Dieses von dem Asarit oder Asarumkampher wohl zu unterscheidende, bitter und ekelhaft schmeckende Extract erhielten Lassaigne und Feneulle durch Behandlung des Haselwurzdecocts mit Bleizucker, Entfernung des Bleiüberschusses, Verdampfung des Filtrats und Ausziehung mit Alkohol. Es ist gelbbraun, leicht löslich in Wasser und Weingeist, durch Bleiessig und Gallustinctur fällbar.

15) Mercurialin; auf gleiche Weise, nur mit ausschliesslicher Anwendung von Wasser, erhielt Feneulle aus dem eingedickten Safte der *Mercurialis annua* ein gelbliches, bittres, purgirend wirkendes, durch Bleiessig, Sublimat und Galläpfelinfusion fällbares Extract.

16) Zedoarin ist ein von Trommsdorff aus der Wurzel der *Curcuma aromatica* erhaltenes, kratzend bitter schmeckendes, in Wasser und Weingeist lösliches, noch sehr unreines Extract.

17) Spigelin. Feneulle erhielt durch Behandlung des Decocts der Wurzel von *Spigelia anthelmia* mit Bleizucker, Entfernen des Bleiüberschusses, Abdampfen, Behandlung des Extracts mit schwefelsäurehaltigem Alkohol (s. Cathartin) u. s. w. eine braungelbe, bitter und ekelhaft schmeckende, zugleich purgirend und narkotisch wirkende Masse, welche sich in Wasser und Alkohol, kaum in Aether löste, keinen Stickstoff enthielt, von concen-

trirter Schwefelsäure verkohlt, von Salpetersäure mit gelber Farbe gelöst, aus der wässerigen Lösung durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker gefällt wurde.

18) Asclepin. Feneulle hat durch Fällung des Decoctes der Wurzel von *Asclepias vincetoxicum* mit Bleizucker, Entfernung des Bleiüberschusses, Abdampfen des Filtrats, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, Abdampfen der Lösung und Ausziehen des Extractes mit Wasser (wobei ein eigenthümliches, in Gesellschaft der übrigen Bestandtheile der Wurzel sich reichlich in Wasser lösendes Harz zurückbleibt) einen Stoff erhalten, welcher durch wiederholte Behandlung mit Wasser von Harz völlig gereinigt wird. Derselbe ist gelb, hygroskopisch, neutral, stickstofffrei, in Wasser, Alkohol und Aetherweingeist leicht löslich, durch Bleiessig, Sublimat und Galläpfelinfusion, aber nicht durch Bleizucker fällbar. Er wirkt in der Gabe von einigen Granen emetisch.

19) Mudarin. Durch Ausziehung des alkoholischen Extractes der Wurzel von *Calotropis Mudarii* mit Wasser, und Abdampfen der Lösung erhielt Duncan eine hellbraune, durchsichtige, gesprungene, geruchlose, aber ekelhaft bitter schmeckende Substanz, welche sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Oelen löst. Die in der Kälte gesättigte wässerige Lösung trübt sich bei gelinder Erwärmung, gelatinirt und scheidet sich endlich vollkommen in Wasser ein und pechartiges Coagulum, welches sich beim Erkalten nicht wieder auflöst; dagegen geschieht dieses allmählig in frisch aufgegossenem Wasser. Weingeist stellt die Löslichkeit gleich wieder her und seine Anwesenheit hindert überhaupt das Eintreten der Gerinnung. — Das Mudarin wirkt stark emetisch.

20) Guajacin. Trommsdorff erhielt aus dem Guajakholze ein dunkelgelbes, kratzend schmeckendes, geruchloses, neutrales, in Wasser und Alkohol lösliches, in Aether unlösliches Extract von keinen besonderen Eigenschaften. Die von Landerer als freiwilliger Absatz der Guajaktinctur beobachtete, in weissen Nadeln krystallisirende, scharfe Substanz, ist wohl den Harzen näher verwandt, da sie sich nur in heissem Alkohol auflöst. Wir werden bei dem Guajakharze darauf zurückkommen.

21) Tremellin. Brandes hat in der *Tremella mesenterica* eine hellröthlichbraune, fast geschmacklose, aber hintennach etwas scharf schmeckende Substanz gefunden, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether löst und aus letzterem in gelbröthlichen, glänzenden Körnern krystallisirt. Sie ist nicht näher untersucht.

22) Cynodon nennt Semmola eine krystallisirbare, in heissem Wasser lösliche Substanz, welche in der Wurzel der *Digitaria dactylon* enthalten sein soll, aber nicht näher beschrieben ist.

23) **Pseudotoxia** nennt BRANDES ein in den Blättern der *Atropa Belladonna* vorkommendes, in Wasser und Weingeist lösliches, in Aether und absolutem Alkohol unlösliches, hellgelbes Extract, welches durch Gallustinctur und Bleisalze gefällt, von Eisensalzen grün gefärbt wird. Es ist offenbar ein Gemenge verschiedener Stoffe.

24) Das **Pyrethrin**, welches man früher in der Wurzel von *Anthemis Pyrethrum* anwesend glaubte, hat sich als ein Gemenge von Harz und zwei ätherischen Oelen erwiesen.

25) Endlich ist hier noch ein krystallisirbarer Stoff zu erwähnen, welchen VAUQUELIN in einer Bohnenart (*haricot*) von *Isle de France* aufgefunden hat. Derselbe soll Lakmus erst röthen, dann entfärben, sich in Wasser aber nicht in Alkohol lösen und mit Alkalien purpurrothe Lösungen geben.]

Anhang.

[Wir führen hier zwei geruch- und geschmacklose, von HUBNEFELD entdeckte krystallisirbare Substanzen auf, deren Stellung sich noch nicht sicher bestimmen lässt.

1) **Melampyrin.** Wenn man das getrocknete Kraut von *Melampyrum nemorosum* mit Wasser auskocht, das Decoct zur Honigdicke verdampft und stehen lässt, so bilden sich Krystalle in der Extractmasse, welche man durch Behandlung mit etwas Wasser abtrennt. Die wässerigen Flüssigkeiten liefern durch Fällung mit Bleizucker u. s. w. noch mehr Krystalle. Man reinigt die gesammten Krystalle durch Behandlung mit Thierkohle und Umkrystallisiren. — Das reine Melampyrin bildet grosse, farblose, geruchlose und fast geschmacklose Krystalle, welche sich in der Hitze zersetzen ohne Ammoniak zu entwickeln, in Wasser leicht, in Weingeist schwerer, in absolutem Alkohol und Aether gar nicht löslich sind. Die wässerige, neutrale Lösung wird durch kein Metallsalz gefällt.

2) **Primulin.** Man zieht die Wurzeln von *Primula veris* mit Wasser aus, behandelt das Extract mit Alkohol von 90 p. C., verdunstet die Lösung langsam und befördert die Ausscheidung der jetzt erscheinenden körnig-krystallinischen Theilchen durch Zusatz von etwas Aether. Der Absatz wird zwischen Fliesspapier gepresst, in Alkohol gelöst, die Lösung in der Hitze mit Bleiessig versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, aus dem, von Bleiüberschuss befreiten, Filtrate aber das Primulin durch Abdampfen gewonnen. — Das Primulin krystallisirt aus verdünntem Weingeist in fast undurchsichtigen, farb-, geruch- und geschmacklosen Nadeln, welche in der Hitze schmelzen und sich ohne ammoniakalische Produkte zersetzen, in Wasser und Weingeist leicht, in absolutem Alkohol und Aether nicht lösen und aus der neutralen Lösung durch kein Metallsalz gefällt werden.]

E. Rein bittere Extractivstoffe.

α) Bitter der Rinden und Blätter*).

1) Salicin (*Salicina, Salicin*).

[Die durch Erfahrung ermittelte fiebervertreibende Wirkung der Weidenrinde veranlasste die Entdeckung dieses Stoffes durch Buchner und Leroux. Man glaubte gewöhnlich, dass Letzterer das Salicin zuerst krystallisirt erhalten habe, doch hat Buchner bereits früher gewusst, dass es krystalliren könne, obgleich sein ursprüngliches Verfahren, das Decoct der Weidenrinde mit Bleizucker zu fällen, den Bleiüberschuss zu entfernen und dann das Filtrat zur Trockne abzudampfen, nicht geeignet war, krystallisirtes Salicin zu erhalten. Seit der ersten Entdeckung in der Rinde von *Salix helix* hat man das Salicin in der Rinde und den Blättern (oft auch den weiblichen Blüthen) der meisten Weidenarten und einer nicht unbedeutenden Anzahl von Pappelarten wiedergefunden. Dahlstroem fand es in den schwedischen Weiden ohne Ausnahme; Braconnot konnte es früher in einer ziemlichen Anzahl von Weiden nicht finden, in denen es aber von späteren Beobachtern zum grossen Theil doch gefunden wurde. Bestimmt nachgewiesen ist es z. B. noch nicht in *Salix caprea, bicolor, phylicifolia, daphnoides* Vill. und *russeliana* Sm., in den Blättern von *S. babylonica*, so wie in *Populus angulata, monilifera* Ait. *grandiculata, virginica* Dec., dagegen weiss man sicher, dass es vorkommt in *S. pentandra, alba* (und *vitellina*), *hastata, fragilis, amygdalina, helix, purpurea, retusa, reticulata* L., *praecox* Hoppe, *incana* Schr., *conifera* Mühlb., *mollissima* Erh., *Lambertiana* Sm. und *rubra* Huds., so wie in *Populus tremula, balsamifera, nigra* L., *graeca, dilatata* Ait., *canescens* Sm., *tremuloides* Mchx.

Im Allgemeinen ist es reichlicher in der Rinde, als in den Blättern, aus denen es auch schwerer auszuziehen ist, am reichlichsten in der Rinde der jüngeren Zweige, wenn sie nach Abfall oder vor Entwicklung der Blätter gesammelt wird. Die im Herbste roth und gelb gewordenen Blätter enthalten kein Salicin. Diese Umstände, so wie die verschiedene Methode der Ausziehung machen es vielleicht erklärlich, dass man in manchen Weidenarten noch kein Salicin gefunden hat. Indessen kommt es vielleicht in manchen wirklich nicht vor und ist vielleicht durch eine andere Substanz ersetzt, wie sich aus einer Beobachtung Herberger's, dass die kalten wässerigen Auszüge von Rinde und Blättern mancher Pappelarten, nach dem Abdampfen allmählig eine weisse, mit Schwefelsäure grün werdende (während

*) Wir vereinigen unter diesem Titel die Gruppe der dem Salicin verwandten Stoffe. Anm. des Uebers.

Salicin roth wird) Substanz absetzen, schliessen lässt*). — Andere Pflanzen enthalten kein Salicin, wenigstens hat diess Herberger in Bezug auf *Betula alba*, *Alnus glutinosa* und *Spartium scoparium* direct verneint — obgleich Cozenzo und Moreno in *Spartium monospermum* eine mit dem Salicin ganz oder fast ganz übereinkommende Substanz (Spartiin) gefunden haben wollen.

Der Darstellungsmethoden für Salicin giebt es ausserordentlich viele und von verschiedenem Werthe. Sehen wir ab von einer Buchner'schen Methode, welche das Weidenrindendecoct mit Eiweiss klärt, die klare Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz abdampft, mit Alkohol schüttelt und die filtrirte alkoholische Lösung verdunstet — also trotz der grossen Alkoholconsumtion das Salicin weder vollständig, noch sehr rein liefern kann, so zerfallen die Methoden in drei Classen, je nachdem sie ein basisches Oxyd, eine Säure oder Bleiessig anwenden. Unter jenen ist die alte Methode von Leroux, die Rinde mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Kali auszuziehen, die Flüssigkeit mit Bleiessig zu fällen, zu filtriren, den Bleiüberschuss zu entfernen, die filtrirte und concentrirte Lösung mit Schwefelsäure zu neutralisiren, mit Thierkohle zu behandeln, kochend zu filtriren und krystallisiren zu lassen, viel zu umständlich. Mit Kalkmilch arbeiten namentlich: Buchner, welcher das Rindendecoct mit Kalkmilch anhaltend schüttelt, dann filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure sättigt, abdampft und mit Alkohol behandelt, welcher das Salicin auszieht; Erdmann, welcher die Rinde selbst mit Kalkmilch macerirt und kocht, filtrirt, absetzen lässt, diess 2 — 3 mal mit frischer Kalkmilch wiederholt, die klaren Flüssigkeiten concentrirt, mit Thierkohle behandelt, völlig eintrocknet, den Rückstand pulverisirt, mit Alkohol auszieht und den Auszug krystallisiren lässt; Nees v. Esenbeck**), welcher (in der Real'schen Presse oder einem Verdrängungsapparate) auf eine Lage Kohlenpulver ein Gemenge von Weidenrinde mit Kalkmilch bringt, mit Weingeit von 80 p. C. extrahirt, den Weingeist durch Wasser verdrängt und die erhaltenen Auszüge nach Abdestillation des Weingeistes krystallisiren lässt — oder auch ein wässeriges Decoct der Rinde mit Kalkmilch fällt, filtrirt, verdunstet, mit Weingeist vermischt, die geistige Flüssigkeit abfiltrirt und abraucht. — Nach Herberger's Bemerkung scheinen alle diese Methoden mit Kalkmilch (so wie die weiter nicht zu erwähnende mit Kalkwasser von Tyson und Fischer) nur bei wiederholter Behandlung mit Kalk das Salicin vollständig zu extra-

*) Schon Braconnot bemerkte, dass in manchen Weiden das Salicin und der Gerbstoff einer süsslichen Materie Platz zu machen scheine, und nach Vahlberg schmeckt die Rinde von *S. phylicifolia* süsslich.
Anm. der Uebers.

**) Wir erwähnen hier nur die beiden neueren Vereinfachungen seiner Methode. Anm. des Uebers.

hat diesen Körper, der sich auch aus dem Populin — und vielleicht noch mehreren der mit Schwefelsäure roth werdenden organischen Körpern — bildet, Rutilin genannt. Der Vorgang bei seiner Bildung ist analytisch noch nicht ermittelt, vielleicht bildet sich gleichzeitig eine der Holzschwefelsäure analoge Verbindung. Concentrirte Salpetersäure giebt mit Salicin und Rutilin Pikrinsalpetersäure und wenig Oxalsäure. — Alkalien lösen das Salicin auf und verhindern seine Krystallisation, lassen es aber bei Säurezusatz fallen. Mit Bleioxyd vermag sich das Salicin nach Piria unter Abgabe von 2 At. Wasser zu verbinden — auf welchem Wege, ist nicht angegeben. Bleioxyd wird wenigstens von Salicinlösung nicht aufgelöst. — Durch Erhitzung mit Braunstein und Schwefelsäure giebt das Salicin Kohlensäure und Ameisensäure und zwar scheint es von letzterer verhältnissmässig unter allen organischen Körpern die grösste Ausbeute zu liefern. Erhitzt man aber Salicin mit Schwefelsäure und doppeltchromsaurem Kali, so erhält man ausser Kohlensäure und Ameisensäure noch ein öliges Destillat von ganz besonderen Eigenschaften, welches Piria Salicylwasserstoff genannt, Dumas aber für identisch mit dem von Pagenstecher und Lorwig untersuchten Oele der *Spiraea ulmaria* (Spiroylwasserstoff) erklärt hat. Wir werden daher diesen Gegenstand unter den ätherischen Oelen mit erörtern. — Die wässrige Lösung des Salicins wird von essigsaurem Blei, Brechweinstein, Galläpfelinfusion, Leimlösung nicht gefällt, überhaupt nicht von Metallsalzen. Goldchlorid erzeugt eine blaue, das violette mineralische Chamäleon eine grüne Färbung. Das krystallisirte Salicin besteht nach Jules Gay-Lussac und Pelouze aus 55,5 C, 6,4 H, 38,1 O; nach Piria aus 55,0 C, 6,1 H, 38,9 O; nach Erdmann und Marchand im Mittel aus 54,88 C, 6,34 H, 38.76 O. So nahe die Analysen einander kommen, so sehr weichen die Formeln ab. Sonst schrieb man das Salicin $C_4 H_8 O_2$; Laurent berechnete später $C_7 H_{10} O_4$, Piria nimmt $C_{21} N_{28} O_{11}$ oder vielmehr $C_{21} H_{24} O_9 + 2 Aq$ an, was der Analyse ziemlich nahe kommt. — Piria giebt an, eine Bleioxydverbindung analysirt zu haben, welche er = $C_{21} H_{24} O_9 + 3 Pb O$ fand. Erdmann und Marchand konnten durch Fällung der Salicinlösung mit ammoniakhaltiger Bleizuckerlösung keine reinen Verbindungen herstellen.

Salze des Salicins existiren nicht; frühere Angaben von Buchner (mit unreinem Salicin) und von Peschier gründen sich offenbar auf eine Täuschung, hervorgerufen durch den Umstand, dass das Salicin aus sauren Lösungen in prismatischen Nadeln — nicht in Blättern, wie aus der wässerigen Lösung — krystallisirt. Auch eine spätere Angabe von Keller, welcher ein in 4 seitigen Säulen krystallisirtes essigsaures Salicin erhalten haben wollte, ist wohl hierauf zurückzuführen. — Ebenfalls als Täuschung, von Verunreinigungen des angewendeten Salicins abhängig, hat Liebig die Beobachtung von Herberger und Buchner erkannt, dass das Salicin durch Oxalsäure in zwei

Stoffe, eigentliche, Säuren sättigende Salicinbasis und sogenannte Untersäure, d. h. einen negativen, aber nicht sauer reagirenden Körper zerlegt werde. Reines Salicin zeigt nichts dergleichen*).]

2) Populin (*Populine*, *Populin*).

[Das Populin ist bis jetzt bloss von Braconnot in der Rinde und den Blättern von *Populus tremula*, in Begleitung von Salicin, aufgefunden worden — obwohl es vielleicht auch in anderen Pappelarten vorkommt. Das Verfahren von Herberger zu Darstellung des Populins ist bereits oben beim Salicin mit angedeutet worden.] — Braconnot zieht das wässrige Extract der Pappelrinde mit Alkohol aus, kocht das alkoholische Extract mit Wasser und Magnesia, scheidet den Niederschlag ab, verdampft die Flüssigkeit, löst wieder in Wasser auf, fällt die Lösung durch Bleiessig, filtrirt, entfernt den Bleiüberschuss durch Schwefelsäure, filtrirt, lässt das Salicin krystallisiren, sättigt dann die freie Säure durch kohlensaures Kali, presst das niedergeschlagene Populin aus und lässt es aus Wasser krystallisiren. Aus den Blättern, welche mehr Populin enthalten, erhält man es einfach durch Fällung des Decoctes mit basisch essigsaurem Blei in der Hitze, Filtriren, Erkaltenlassen und Reinigen der erhaltenen Krystalle durch Wiederauflösung in Wasser, Behandlung mit etwas Thierkohle und Krystallisation.

Das Populin bildet blendend weisse, sehr leichte, seidenartige Nadeln von süssholzähnlichem Geschmacke, schmilzt in der Hitze und zersetzt sich bei trockener Destillation — wobei sich unter andern noch Benzoësäure bildet. Es ist mit Flamme unter aromatischem Geruche verbrennlich. Es löst sich in circa 2000 Theilen kalten und 70 Th. heissen Wassers, weit leichter

*) Am Salicin sind durch Magendie und Miquel und seitdem durch viele Andere fiebervertreibende Wirkungen nachgewiesen worden. Wie alle Chinasurrogate, hat es in manchen Fällen seine Dienste versagt, in anderen wieder mehr ausgerichtet, als die China selbst. Wirklich officinell ist es indessen noch nirgends geworden. Für seine Anwendung ist ohne Zweifel die Pulverform die geeignetste; in Auflösung würde es sich wegen seiner Nichtfällbarkeit ohne Bedenken mit Salzen, Gerbstoff u. s. w. verbinden lassen. — Zu Erkennung des Salicins hat man stets die Schwefelsäure empfohlen, welche freilich nicht geeignet ist, das Salicin von Populin, Arthanitin und ähnlichen, durch Schwefelsäure roth werdenden neutralen Extractivstoffen zu unterscheiden — dagegen ist das Mittel allerdings ganz passend zu Nachweisung des Salicins als Verfälschung des Chinins u. s. w. — Auch die Mutterlaugen, aus denen sich das Salicin abgeschieden hat, sollen durch Abdampfung dem Chinoidin analoge fiebervertreibende Extracte liefern.

Anm. des Uebers.

in kochendem Alkohol. Gegen verdünnte Säuren, so wie gegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure verhält es sich wie Salicin. — Seine wässerige Lösung wird von Chlor, Jod und Brom nicht verändert, von Metallsalzen und Galläpfelinfusion nicht gefällt. — Die Zusammensetzung ist noch nicht untersucht.

3) Phloridzin (Phlorrhizin, *Phloridzine, Phloridzite).*

Das Phloridzin (richtiger Phlorrhizin, von φλοιὸς und ῥίζα) wurde zuerst von De Koninck aus der frischen Wurzelrinde des Apfelbaumes dargestellt. Der Entdecker bemerkte schon, dass man es aus Rinden getrockneter Wurzeln in geringerer Menge erhalte. Er gab an, dass sich der Stoff auch in den Wurzelrinden des Birn-, Pflaumen- und Kirschbaumes finde, aber in hartnäckiger Verbindung mit Farbstoff. [Boullier vermochte zwar aus letzterer Rinde kein Phloridzin zu erhalten; indessen erhielt Weigand aus einem Gemenge frischer Wurzelrinden von Birn-, Kirsch- und Pflaumenbäumen reichliche Ausbeute und bemerkt, dass man nur bei Anwendung frischer Wurzelrinden noch kräftiger Bäume auf ein vortheilhaftes Resultat rechnen könne. — Man hat zwei einfache Darstellungsweisen angegeben.] De Koninck machte ein gesättigtes wässeriges Decoct der Apfelbaumwurzelrinde und erhielt schon unmittelbar durch Erkalten 3 p. C. krystallisirtes Phloridzin, welches er durch Behandlung mit Thierkohle reinigte. Mehr erhielt er, wenn er die Wurzel mit schwachem Alkohol bei 50° auszog, den Alkohol abdestillirte und den Rückstand krystallisiren liess. — [Boullier macht ebenfalls ein reines wässeriges Decoct der Apfelbaumrinde und lässt sich das gefärbte (dunkelrothe) Phloridzin beim Erkalten absetzen; empfiehlt aber als zweckmässiger, zwei verschiedene selbstständige Decoctionen vorzunehmen und beide Decocte für sich krystallisiren zu lassen, da das erste ein reineres Phloridzin liefere. Er reinigt übrigens sein Phloridzin ebenfalls durch Behandlung mit Thierkohle. — Aus den Wurzelrinden der drei andern Obstbäume erhielt Weigand sowohl durch Wasser, als durch Alkohol (im letzteren Falle weit mehr) unkrystallisirbares, unreines Phloridzin, in Gestalt eines gelbbraunen oder röthlichen, harzigen, glänzenden und zerreiblichen Absatzes. Die Mutterlaugen gaben beim Abdampfen bittere, adstringirende — vielleicht statt Kino und Ratanhia anwendbare Extracte. Weigand vermochte sein unreines Phloridzin durch Thierkohle nicht zu entfärben, wenigstens färbte es sich beim Abdampfen allemal wieder — dagegen erhielt er durch Behandlung der wässerigen Lösung mit Chlorgas und dann mit Thierkohle reines krystallisirtes Phloridzin. — Nach Herberer gelingt die Entfärbung dieses rohen Phloridzins leicht durch Digestion mit Weingeist und Bleioxydhydrat,

vielleicht auch Magnesia. — Die Ausbeute aus Apfelbaumrinde ist 3—5 p. C. — aus den andern Wurzelrinden weit unbedeutender, kaum 2 p. C.]

Das reine Phloridzin krystallisirt in seidenartigen, weissgelblichen, geruchlosen Nadeln und Tafeln von bitterem, adstringirenden (nach Boullier rein bitterem) Geschmacke, ist bedeutend schwerer, als Wasser (1,4); giebt bei 100° 7 p. C. Krystallwasser ab, zieht aber dasselbe auch an feuchter Luft nicht wieder an. Es schmilzt bei 108°, kocht bei 177°, ist aber nicht sublimirbar, sondern zersetzt sich bei 2—300°, wobei unter anderem Aceton, etwas Benzoësäure und ein dickes Oel gebildet wird. — Es löst sich in 1000 Theilen kalten, in jedem Verhältnisse kochendun Wassers, auch in Alkohol, kaum in Aether. — Chlor, Brom und Jod bilden damit unter lebhafter Entwicklung der entsprechenden Wasserstoffsäuren braune, harzige, nur in Alkohol lösliche Körper. Verdünnte und concentrirte Säuren lösen feuchtes Phloridzin unverändert auf, ohne sich zu sättigen. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich Zucker. Nach Boullier verschwindet überhaupt das Phloridzin aus seinen sauren Lösungen schon bei 24stündigem Stehen gänzlich. Concentrirte Schwefelsäure löst das trockne Phloridzin mit braunrother Farbe, desgleichen concentrirte Salpetersäure; bei Erwärmung bildet jedoch letztere Oxalsäure, indem sie nach Boullier eine immer dunkler werdende rothe Färbung annimmt, welche später unter Entwicklung von salpetriger Säure wieder verschwindet. Salzsäure verwandelt das Phloridzin in eine weisse, unlösliche Substanz. Alkalien lösen das Phloridzin unverändert auf. Ammoniak giebt nach Boullier eine gelbe Lösung, welche bei Erwärmung nichts ausscheidet, aber durch Säuren gefällt wird. Die wässerige Lösung des Phloridzins ist völlig neutral, nach Boullier bouteillengrün, sie wird von Eisenchlorid braunroth, von Chlorkalk gelb gefärbt, ohne Niederschlag, von schwefelsaurem Eisenoxyd bräunlich, von Chlorwasser gelb, von Bleiessig weiss gefällt, von anderen Metallsalzen, Leimlösung und Galläpfelinfusion nicht verändert. Der Niederschlag mit Bleiessig ist nach De Koninck eine Verbindung, welche 57,26 p. C. Bleioxyd enthält.

De Koninck fand das Phloridzin bestehend aus 51,0 C, 5,6 H, 43,4 O, was der Formel $C_{14} H_{18} O_9$ und dem Atomgewichte 2082,5 entspricht, wenn die Bleiverbindung 2 Atome Bleioxyd auf 1 Atom Phloridzin enthält. Petersen, Erdmann und Marchand fanden die Zusammensetzung anders, nämlich ersterer 57,0 C, 5,8 H, 37,2 O, letztere 57,1 C, 5,6 H, 37,3 O; ersterer giebt die Formel $C_4 H_5 O_2$, letztere $C_{14} H_{17} O_7$ — beide haben das Atomgewicht nicht bestimmt *).]

*) Nach seiner Entdeckung wurde das Phloridzin bald von De Koninck, Stas und anderen Niederländern als Fiebermittel gerühmt, Leonhard und Andere leugneten diese Wirkung. Jedenfalls würde das Phloridzin

4) Phillyrin.

[Das Phillyrin ist nach Carboncini (nicht Carbonieri) in der Rinde, in geringerer Menge auch in den Blättern, von *Phillyrea media*, *latifolia* und wahrscheinlich auch *angustifolia* enthalten und zwar in Gesellschaft eines sauren, in den Blättern stark vorwaltenden Harzes. Wie das Phloridzin setzt sich das Phillyrin schon von selbst aus dem Decocte der Rinde ab. Um es rein zu erhalten, verfährt man folgendermassen: Man kocht die Rinde zweimal, erst mit 8, dann mit 3 Theilen Wasser aus, kocht die vereinigten Decocte zur Hälfte ein, klärt sie mit Eiweiss, übersättigt die Flüssigkeit schwach mit Kalkmilch und lässt sie nun in einem leicht bedeckten Gefässe 20—30 Tage ruhig stehen. Dann decantirt und filtrirt man, presst den Niederschlag (hauptsächlich eine Verbindung des sauren Harzes mit Kalk) aus, trocknet, pulvert, siebt und behandelt ihn mit Alkohol, lässt erkalten, giesst klar ab, kocht den Rückstand nochmals mit Alkohol, seiht durch, wäscht mit Weingeist nach, digerirt die vereinigten Tincturen mit Thierkohle, filtrirt, destillirt den Alkohol ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und lässt allmählig erkalten. Ist das ausgeschiedene Phillyrin noch etwas gefärbt, so lässt man es nochmals aus heissem Wasser krystallisiren. Man erhielt 2—2½ p. C. von der trocknen Rinde.

Reines Phillyrin bildet silberglänzende Schuppen, welche erst nach einiger Zeit einen bitteren Geschmack entwickeln. Es löst sich in circa 45 Th. heissem Wasser, aber beim Erkalten scheidet es sich fast ganz wieder aus in Alkohol löst es sich besser, in Aether wenig, in Oelen gar nicht. Die Lösungen sind stark bitter. Verdünnte Säuren lösen das Phillyrin in der Wärme auf, lassen es aber unverändert auskrystallisiren; eben so Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine rothbraune Lösung, concentrirte Salpetersäure eine gelbe, ohne Bildung von Oxalsäure*).]

5) Liriodendrin (Tulpenbaumbitter, *Liriodendrite*).

Die Wurzelrinde von *Liriodendron tulipifera* enthält nach Emmet ebenfalls ein eigenthümliches bitteres Princip. — Um es zu erhalten, zieht man

---

bei der geringen Ausbeute nicht das billigste der Chinasurrogate sein. — Der Vorschlag Weigand's das vom Phloridzin befreite Extract der genannten Wurzelrinden als bitteres und adstringirendes Mittel anzuwenden, ist wohl der Berücksichtigung werth.

Anm. des Uebers.

*) Auch das Phillyrin soll ein Fiebermittel sein. Anm. d. Uebers.

die Rinde mit Weingeist aus, dampft den Auszug zur Honigdicke ein, scheidet die sich absondernden öligen Tropfen (welche auch Liriodendrin enthalten) ab, versetzt die abgedampfte Masse mit Ammoniak, behandelt das ausgefällte Liriodendrin mit Kalilauge bis zur Entfärbung, löst es dann in Weingeist von 30°, versetzt die Lösung bis zum Milchigwerden mit Wasser und lässt Erkalten. Das Liriodendrin scheidet sich in krystallinischen Schuppen — bei Mangel an Wasser als harziges Magma aus und wird durch Umkrystallisiren gereinigt; man gewinnt etwa 6 p. C. der Rinde. — Das Liriodendrin krystallisirt in weissen Schuppen oder Nadeln, schmeckt sehr bitter — namentlich nach einiger Zeit, schmilzt bei 83°, sublimirt sich bei höherer Temperatur zum Theil, wird aber zum grössten Theile zersetzt — ohne Ammoniakbildung. Es löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen sind neutral. Von Chlor wird das Liriodendrin verharzt, von Salpetersäure ohne Zersetzung (selbst beim Verdunsten der Lösung) gelöst, von concentrirter Schwefelsäure in ein braunes Harz, von Salzsäure in eine grünliche Materie verwandelt. Alkalien wirken nicht lösender, als Wasser — aber mit der Zeit zersetzend.

6) Zanthopikrin (Xanthopikrin, Xanthopikrit).

Dieser Stoff ist der am längsten bekannte unter den Rindenbitterstoffen und von Chevallier und Pelletan in der Rinde von *Zanthoxylon* (*Xanthoxylon*) *caribaeum* aufgefunden worden. Man stellt ihn dar, indem man die Rinde mit Weingeist extrahirt, das Extract mit kaltem Wasser, dann mit Aether behandelt, das Ungelöste in Alkohol auflöst und krystallisiren lässt. — Das Zanthopikrin bildet gelbe (in ganz reinem Zustande wohl weisse), seidenglänzende, geruchlose, luftbeständige Nadeln von stark bitterem Geschmacke, welche sich in Wasser schwer, in Alkohol leichter, in Aether gar nicht lösen. Die Lösungen sind neutral; die wässrige giebt bei Digestion mit Thierkohle alles Zanthopikrin an diese ab. Weingeist zieht jedoch das Zanthopikrin wieder aus. In der Hitze ist das Zanthopikrin zum Theil unverändert sublimirbar. Chlor zersetzt die Lösung des Zanthopikrins allmählig unter Bildung eines braunen Niederschlages — unterchlorigsaures Natron wirkt gänzlich zerstörend. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Zanthopikrin braun, sättigt man aber die Säure, so kommt die gelbe Farbe wieder. Salpetersäure erzeugt eine rothe, Salzsäure gar keine Färbung. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Zanthopikrin in ein gelbbraunes, unkrystallisirbares, bittres Extract übergeführt. — Die wässrige Lösung des Zanthopikrins wird von Erd- und Metallsalzen nur bei grosser Concentration gefällt und dann besteht der Niederschlag aus unverändertem Zanthopikrin in gelben Flocken. Goldchlorid verbindet sich mit dem Zan-

thopikrin zu einen unlöslichen Körper, welcher mit Zinnlösung Goldpurpur, mit salpetersaurem Silber Chlorsilber liefert. — Die erwähnten Eigenschaften beweisen entweder, dass dieses Zanthopikrin noch nicht völlig rein ist, oder dass es den Farbstoffen näher steht, als den eigentlichen Bitterstoffen.

7) Unreine Bitterstoffe dieser Abtheilung.

[a] **Ligustrin**, von POLEX in der Rinde der Rainweide (*Ligustrum vulgare*) entdeckt. Man erhält es, wenn man den alkoholischen Auszug der Rinde destillirt, den Rückstand mit Wasser verdünnt, nach Abscheidung des ausgeschiedenen Chlorophylls und Harzes mit Hefe in Gährung versetzt, nach vollendeter Zerstörung des Zuckers mit Kalkmilch digerirt, filtrirt, den Kalküberschuss durch etwas Schwefelsäure entfernt, etwas abdampft, um die Abscheidung des schwefelsauren Kalkes zu befördern, dann mit Oxalsäure den Kalk und durch Bleiessig die freien Säuren vollständig entfernt und das vom Bleiüberschusse befreite Filtrat im Wasserbade abdampft. Den Rückstand löst man in wenig kochendem Weingeist, lässt den Mannit auskrystallisiren, entfernt den Schleimzucker möglichst durch kalten Weingeist und dampft endlich ab. — Man erhält so das Ligustrin immer noch mit etwas Schleimzucker und essigsauren Salzen verunreinigt, als lichthoniggelbes, bittres Extract, welches sich in Wasser und schwachem Weingeist leicht, in Aether und absolutem Alkohol gar nicht löst. Es enthält keinen Stickstoff. Die Lösung wird von Alkalien und Metallsalzen nicht gefällt, aber durch concentrirte Schwefelsäure kornblumenblau bis schwarzindigblau, je nach der Concentration gefärbt. Verdünnte Schwefelsäure bewirkt keine Färbung, verändert aber durch längeres Kochen das Ligustrin in eine weissröthliche, in Wasser unlösliche, in Weingeist lösliche, nicht mehr bitter, sondern scharf schmeckende harzige Substanz, welche indessen mit concentrirter Schwefelsäure noch die blaue Färbung giebt.

b) **Bitterstoff der Oelbaumblätter** (Olivit). Wenn man nach LANDERER die Oelbaumblätter mit Weingeist auszieht, den Auszug von ausgeschiedenem Wachs und Chlorophyll trennt; den Alkohol grösstentheils abdestillirt, den Rückstand abdampft, mit verdünnter Essigsäure auszieht, die Lösung durch Thierkohle entfärbt, durch essigsaures Blei fällt und das vom Bleiüberschuss befreite Filtrat abdampft — erhält man kleine, farblose, sehr bittere, zerfliessliche Nadeln, welche in der Hitze schmelzen und sich mit ähnlichem Geruche wie Salicin zersetzen. Die essigsaure Lösung wird gefällt von Ammoniak, kohlensauren und oxalsauren Alkalien und Gallustinctur. — Eine ähnliche, wahrscheinlich dieselbe, krystallinische, bittere, in Wasser nicht, aber in Alkohol und verdünnten Säuren lösliche Substanz erhält man, wenn man die Oelbaumblätter mit verdünnter Salzsäure auszieht, den Auszug durch Ammoniak fällt, den Niederschlag wieder in Salzsäure löst, mit Thier-

kohle behandelt, dann durch Magnesia fällt und den erhaltenen Niederschlag mit absolutem Alkohol auszieht.

c) Quercin. Gerber zog aus dem wässrigen Extracte der Eichenrinde durch absoluten Alkohol den Gerbstoff, die Gallussäure und den Zucker aus, löste den Rückstand in Wasser, fällte durch Alkohol das Gummi, filtrirte, kochte mit Magnesia, filtrirte wieder und verdunstete das Filtrat zur Trockne. Er erhielt so ein rothgelbes, glänzendes, durchscheinendes, rein bittres, stickstofffreies Extract, welches an der Luft etwas weich wurde, in Wasser und Weingeist leicht, in absolutem Alkohol und Aether gar nicht löslich war. Die neutrale wässrige Lösung wurde von Säuren gefällt (die Niederschläge sind schwer lösliche Verbindungen) desgleichen von Bleiessig, Zinnoxydul- und Quecksilberoxydulsalzen. Alkalien verdunkelten die Lösung. Aus der durch Bleiessig gefällten und von Bleiüberschuss befreiten Lösung wurden Spuren einer krystallisirenden, salicinähnlichen Substanz erhalten. — Ueber Scattergood's Quercin — eine geschmack- und geruchlose, in Wasser Aether und Alkohol unlösliche, in Säuren lösliche und damit unlösliche, aber krystallisirbare Salze gebende Substanz aus der Rinde von *Quercus falcata* fehlen weitere Versuche.

d) Das Corticin, welches Braconnot aus der Rinde von *Populus tremula* erhielt, indem er das Wasserextract mit Alkohol auszog, die Lösung mit Magnesia behandelte, den Niederschlag durch verdünnte Essigsäure von Gerbstoff befreite, dann in heisser concentrirter Essigsäure auflöste und durch Wasser wieder niederschlug — steht offenbar dem Gerbstoff weit näher, als den hier beschriebenen Substanzen; es verhält sich ganz ähnlich dem Chinaroth. Es bildet bräunlich gelbrothe Flocken, reagirt nicht sauer, löst sich sehr wenig in Wasser und wird aus dieser Lösung durch Säuren und Kochsalz ausgefällt. Von Alkohol wird es sehr leicht gelöst, desgleichen von Essigsäure und Schwefelsäure. Alkalien lösen es sehr leicht auf, ohne gesättigt zu werden. Die wässrige Lösung wird gefällt von Bleisalzen, Kupfersalzen, Silbersalzen und Eisenoxydsalzen — von letzteren gelbbraun. — Das Corticin ist also nicht zu verwechseln mit dem aus dem Magnesianiederschlage (s. oben) durch verdünnte Essigsäure ausziehbaren Gerbstoffe der Pappelrinde, welche sich ganz wie eisengrünfällender Gerbstoff verhält, aber die merkwürdige Eigenschaft hat, schön grün zu werden, wenn man ihn mit Magnesia (nicht Kalk) anrührt und an der Luft ausbreitet. Die entstandene grüne Materie ist in Wasser löslich; die Lösung wird von Säuren geröthet, von Alkalien nicht verändert.

e) Das Fraxinin, welches Keller aus dem durch essigs. Blei gefällten und von Bleiüberschuss befreiten wässrigen Auszuge der Eschenrinde erhielt, krystallisirt in feinen, sechsseitigen, luftbeständigen, sehr bitteren Prismen, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, schwer in Aether. Die wässrige Lösung schillert von anhängendem Schillerstoff.]

β) Flechtenbitter.

[1) Cetrarin (Bitter des isländischen Mooses, Rigatelli's *Lichenino amarissimo* oder *Salino antifebbrile*).

Der eigenthümliche Bitterstoff des isländischen Mooses ist in unreiner Gestalt schon längere Zeit durch Berzelius bekannt gewesen, aber erst vor wenigen Jahren von Herberger rein dargestellt worden. — Berzelius stellte den Stoff so dar, dass er das isländische Moos mit Alkohol extrahirte, das Extract durch laues Wasser von Salzen und Zucker und durch etwas kalten starken Alkohol von wachsartiger Substanz befreite. Er erhielt es so noch gefärbt. — Später glaubte Herberger das reine Cetrarin dadurch erhalten zu haben, dass er das Moos mehrmals kurze Zeit mit kleinen Mengen kochenden Wassers übergoss, bis der Rückstand noch wenig bitter schmeckte, die Auszüge abrauchte, das Extract mit kaltem Wasser behandelte und dann mit kochendem Alkohol auszog — den letzteren Auszug abdampfte, den Rückstand nach einander mit lauem Wasser, etwas Aether und sehr verdünnter Essigsäure behandelte und das Ungelöste mit kaltem Wasser abwusch. Doch auch dieses Cetrarin war noch nicht rein.

Rigatelli gab später zwei Methoden an, welche beide darauf beruhen, dass das Cetrarin durch Alkohol ausgezogen und aus dieser Lösung durch Schwefelsäure niedergeschlagen wird. Die erste Methode ist sehr umständlich, indem sie die Reinigung des Cetrarins durch öfteres Wiederauflösen in Wasser und Fällung mittelst Schwefelsäure bewirkt. Die zweite ist für pharmaceutischen Gebrauch noch jetzt zu empfehlen. Nach ihr kocht man 1 Theil Moos mit 6 Theilen Weingeist von 24° B. ½ Stunde lang, presst aus, rührt den Rückstand mit 2 Theilen kaltem Wasser an, presst wieder aus, lässt die vereinigten Flüssigkeiten absetzen, versetzt sie per Pfund Moos mit 7 Drachmen Schwefelsäure und 18 Theilen Wasser, rührt um, filtrirt das Cetrarin ab und wäscht es mit kaltem Wasser. Es enthält dann noch etwas Gyps (von zersetzten Kalksalzen des Mooses) und nach Herberger auch ein Salz mit eigenthümlicher, noch nicht näher untersuchter, organischer Säure. Von Gyps zwar frei, aber nicht von letzterer Substanz erhält man es, wenn man nach Herberger's Vorschlag Salzsäure (3 Drachme per Pfund Moos) anwendet, um den durch Kochen von 1 Theil Moos mit 4 Theilen Alkohol von 0,888 bereiteten Auszug zu fällen. — Das Einfachste und Beste ist, die Flechte mit absolutem Alkohol so lange zu kochen, als der Rückstand noch bitter schmeckt, den Alkohol grösstentheils abzudestilliren, den Rückstand erkalten zu lassen, das körnig ausgeschiedene Cetrarin von der Mutterlauge abzupressen, zwischen Löschpapier auszudrücken und noch feucht in einem kleinen

Verdrängungsapparate mit kleinen Mengen Aether oder Alkohol von 0,83 auszuwaschen. Darauf löst man es in der 200fachen Menge kochenden absoluten Alkohols und lässt es durch Erkalten absetzen. Die Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen setzen bei künstlicher Erkältung mehr Cetrarin ab. Diese Reinigungsmethode rührt von Herberger her. — Die alkalischen Laugen, mit denen man das isländische Moos behufs der Bereitung einer nicht bittern Gallerte ausgezogen hat, lassen sich auch auf Cetrarin benutzen, wenn man sie mit Schwefelsäure sättigt und den Niederschlag wie oben reinigt, aber mit salzsäurehaltigem Alkohol. — Reines Cetrarin ist ein feines, weisses, nicht krystallinisches, stark abfärbendes Pulver, welches bei starker Pressung wohl auch kleine, etwas seidenglänzende Klümpchen bildet. Es fühlt sich zart an, ist luftbeständig, geruchlos, von reinem, intensiv bitterm Geschmack und schwerer als Wasser (in dem es jedoch erst nach einiger Zeit untersinkt). Es schmilzt nicht, bräunt sich bei 120—125°, wird bei 160—180° schwarz und zersetzt sich unter Entwicklung eines beim Erkalten butterartig erstarrenden Brandöles. Dabei bildet sich, selbst bei Gegenwart von Kalk, keine Spur von Ammoniak. Durch Erwärmung mit Bleioxyd wird kein Wasser abgeschieden*). Es löst sich in circa 7000 Theilen kalten und 500 Theilen heissen Wassers (etwas besser, wie es scheint, in salzhaltigem Wasser), in 350 Theilen kaltem und 60 Theilen kochendem absolutem Alkohol, in 200 Th. kaltem und 120 Theilen kochendem Aether, wenig in Schwefelkohlenstoff, Steinöl, Terpentinöl, Kreosot, Essigäther, gar nicht in fetten Oelen. Die Lösungen sind neutral und schäumen beim Schütteln. — Chlor, Brom und Jod wirken nicht auf trocknes Cetrarin. Kocht man Cetrarin lange mit Wasser, so wird die Lösung gelb und das Ungelöste färbt sich allmählig braun. Mineralsäuren vermindern die Löslichkeit des Cetrarins und schlagen es aus seinen concentrirten Lösungen gallertartig nieder; dem Niederschlage (welcher früher fälschlich für eine Verbindung des Cetrarins mit der Säure gehalten wurde) lässt sich durch Waschen die Säure vollständig entziehen. Pflanzensäuren scheinen sich indifferent zu verhalten. — Concentrirte Schwefelsäure färbt das Cetrarin gelb, dann braun, löst es endlich zu einer rothbraunen Flüssigkeit, welche durch Wasser unter Fällung einer dem Humin ähnlichen (in Säuren unlöslichen, in Alkalien löslichen) Substanz entfärbt wird. — Phosphorsäure wirkt ähnlich. — Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Cetrarin unter Entwicklung von salpetriger Säure und Bildung von Oxalsäure und einem gelben, in Alkohol schwer löslichen, in Essigäther leicht löslichen Harze. — Trocknes Salzsäuregas wird in der Wärme vom Cetrarin

*) Rigatelli hielt sein Cetrarin für ein Hydrat.
Anm. d. Uebers.

absorbirt, welches dabei schmilzt, verkohlt und ein orangefarbiges Oel überdestilliren, so wie eine carminrothe Substanz in geringer Menge sublimiren lässt. — Uebergiesst man dagegen Cetrarin mit flüssiger concentrirter Salzsäure, so wird wenig aufgelöst, der Rückstand aber, namentlich in der Wärme intensiv blau gefärbt; bei längerem Kochen fällt auch das Aufgelöste von selbst mit blauer Farbe nieder. Die blaue Verbindung nennt man Cetrarinblau*). — Gerbsäure und Gallussäure verändern die Lösungen des Cetrarins nicht**). — Alkalien, ätzende und kohlensaure, lösen das Cetrarin leicht auf, die Lösungen färben sich aber allmählig braun und Säuren fällen dann eine huminähnliche Substanz. Aehnlich wirkt Ammoniak. Wenn man aber eine verdünnte Kalilösung mit Cetrarin sättigt und die Lösung, welche alkalisch bleibt, mit Essigsäure in geringem Ueberschusse versetzt, so fällt eine gallertartige Verbindung von Cetrarin mit Kali nieder. Eben so lässt sich die Ammoniakverbindung erhalten. Die Verbindungen des Cetrarins mit Alkalien reagiren alkalisch, schmecken stark bitter, lösen sich wenig in Wasser und Alkohol, lassen sich aber durch öfteres Auflösen in kochendem Alkohol reinigen — Die wässerigen sowohl als die alkalischen Cetrarinlösungen werden gefällt: von Goldchlorid schwarz, von Platinchlorid lilafarbig (nach einiger Zeit), von Kupferchlorid hellgrün, von Eisenchlorid (mit überstehender blutrother Flüssigkeit), eben so von Eisenchlorür***), von Blei- und Silbersalzen weiss (das Cetrarin-Silberoxyd wird am Lichte roth), von salpetersaurem Kobaltoxyd rothbraun. Keinen Niederschlag geben Quecksilberoxydsalze und die alkoholischen Lösungen der Pflanzenalkaloide. — Das Cetrarinsilberoxyd enthält 10,35 — 10,47 p. C. Silberoxyd, woraus sich bei Annahme

---

*) Das Cetrarinblau ist trocken hellblau, schmeckt bitter, löst sich etwas in Wasser, Alkohol und Aether, geht bei längerem Kochen mit Wasser ebenfalls in Humin über, wird von concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe gelöst, aber durch Wasser wieder blau niedergeschlagen — mit der Zeit verändert es sich jedoch auch in der Schwefelsäure. Concentrirte Salpetersäure giebt eine carminrothe Lösung, welche anfangs durch Wasser auch blau gefärbt wird, allmählig aber auch Oxalsäure und ein bräunliches Harz giebt. Löst man das Cetrarinblau in einer chloridhaltigen Zinnchlorürlösung und setzt ein Alkali zu, so fällt eine blaue lackartige Verbindung von Cetrarinlösung mit Zinnoxyd nieder. — Alkalien verwandeln das Cetrarin ebenfalls in Humin.

Anm. des Uebers.

**) Das früher bekannte unreine Cetrarin wurde dadurch gefällt.

Anm. des Uebers.

***) Wenn man in noch feuchtes Cetrarin nach Rigatelli einen polirten Eisenstab stellt, so wird dieser roth, während das Cetrarin seine Bitterkeit verliert.

Anm. des Uebers.

einer Verbindung 1:1, für das Cetrarin das ungeheure Atomgewicht 13972,68 ergeben würde*)].

2) Pikrolichenin

[Alms ist der einzige, welcher diesen Stoff aus der *Variolaria amara* dargestellt und näher untersucht hat. Man erhält ihn, wenn man die Flechte mit Alkohol auskocht, den Auszug bis zu $\frac{1}{3}$ abdestillirt, den Rückstand freiwillig verdunsten lässt und die ausgeschiedenen Pikrolicheninkrystalle durch Waschen mit kohlensaurem Kali und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt.

Reines Pikrolichenin bildet farblose, durchsichtige, luftbeständige, flache, 4seitige Doppelpyramiden ohne Geruch, aber von intensiv bittrem Geschmacke. In der Wärme schmilzt es und wird später zersetzt, ohne ammoniakalische Produkte zu liefern. Es löst sich nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen reagiren sauer und werden durch Wasser gefällt. Chlorwasser färbt das Pikrolichenin gelb, ohne es aufzulösen; concentrirte Schwefelsäure giebt eine farblose, beim Stehen an feuchter Luft, oder durch Wasserzusatz trübe werdende Auflösung; Salzsäure und Phosphorsäure wirken nicht ein, auch Salpetersäure, selbst beim Kochen, nicht. Kalilauge löst das Pikrolichenin zu einer erst rothen, dann braunrothen Flüssigkeit, aus welcher Säuren ein braunrothes, schwächer bittres, verändertes Pikrolichenin fällen. Uebergiesst man Pikrolichenin in einem verschlossenen Gefässe mit Aetzammoniak, so wird es erst weich wie Harz, löst sich dann auf, die Lösung wird schnell gelb, trübt sich und setzt gelbe, glänzende, platte Krystalle ab, welche beim Trocknen verwittern, sich in Alkohol und Alkalien leicht lösen, nicht bitter schmecken, in der Wärme Ammoniak entwickeln und bei 40° zu einer kirschrothen, klebrigen Masse schmelzen, welche sich ebenfalls mit rother Farbe in Alkohol und Alkalien auflöst. Die ammoniakalischen Lösungen werden durch Wasser nicht getrübt. Erwärmt man Pikrolichenin mit Ammoniak, so entsteht sogleich dieses letztere Produkt, eben so erhält man bei Luftzutritt nur das rothe Harz, keine gelben Krystalle. — Das Pikrolichenin steht demnach dem Orcin und Erythrin weit näher, als dem Cetrarin und würde unter

*) Rigatelli hat zuerst das Cetrarin als kräftiges *Antifebrile* empfohlen. Zu pharmaceutischem Gebrauche erhält man es auch nach seiner oben angegebenen Methode hinreichend rein, da der kleine Gypsgehalt wohl nicht in Betracht zu ziehen ist. Es wird wegen seiner Schwerlöslichkeit nur im Pulver passend anzuwenden sein.

Anm. des Uebers.

die Farbstoffe (d. h. unter die ungefärbten, zu Bildung der Farbstoffe dienenden Grundlagen) gerechnet werden müssen, wenn sich das rothe Harz wirklich als Farbstoff benutzen liesse. In theoretischer Hinsicht vergleiche man aber die Abschnitte über Orcin und Erythrin.]

3) Stictin (Bitterstoff der *Sticta pulmonacea*).

[Wenn man nach Weppen die zerkleinerte *Sticta pulmonacea* bei 60 — 80° R. mit Alkohol von 80 p. C. auszieht, erkalten lässt, den gallertartigen Absatz abfiltrirt, trocknet, mit Aether behandelt (welcher einen dunkelgrünen, scharf schmeckenden Stoff aufnimmt), das Ungelöste in heissem Alkohol löst, mit Thierkohle entfärbt und erkalten lässt, so erhält man eine weisse durchsichtige Gallerte, welche zu einem nicht ganz reinweissen Pulver von folgenden Eigenschaften eintrocknet: Wenig löslich in Wasser, kaum in Aether, leicht in kochendem Alkohol. Die Lösungen reagiren schwach sauer und schmecken kratzend bitter. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser gefällt, ferner durch Säuren, essigsaures Blei und salpetersaures Silber. Alkalien bewirken keinen Niederschlag, aber allmählig eine braune Färbung.]

γ) Bittrer Extractivstoff im engern Sinne *).

1) Quassit (Wiggers, Quassiin, Winckler, Quassiabitter).

[Dass das Quassiaholz (von der Wurzel der *Quassia excelsa*) einen eigenthümlichen bittern Stoff enthalte, war schon lange bekannt. Man hatte diesen Stoff jedoch nur in der Form des einfachen wässerigen Extracts untersucht. Pfaff hat sich namentlich mit ihm beschäftigt. Da er weder Gallapfeltinctur noch Leimlösung, von allen Metallsalzen aber nur essigsaures Blei fällte, auch durch Alkalien nicht gefällt wurde — was auch Thomson bestätigte — so nannte ihn Pfaff schwach reagirenden bittern Extractivstoff zum Unterschiede von dem Cusparin oder Galipein aus der Angusturarinde, welches er stark reagirenden bittern Extractivstoff nannte, wegen seiner Fällbarkeit durch alle diese Reagentien. Das Cusparin ist bereits oben beschrieben worden. Man fand übrigens das Quassiaextract stickstofffrei, in Wasser schwerlöslich, rein bitter. — Später bemühte sich Keller, ein Alkaloid im Quassiaextracte aufzufinden. Er hatte

*) Wir werden hier nur diejenigen aufführen können, welche im reinsten Zustande ungefärbt sind; da wir alle im reinen Zustande gefärbte Verbindungen als Farbstoffe betrachten. Daher sind also Rhein, Gentianin, Plumbagin, Aloin u. s. w. unter den Farbstoffen zu suchen.

nämlich beobachtet, dass dieses Extract bei längerem Stehen krystallinische Partikeln abscheide, welche sich indessen durch kein Auflösungsmittel vom umgebenden Extracte scheiden lassen. Er fällte daher die Lösung mit Bleiessig und schied sowohl aus dem Niederschlage als aus der Flüssigkeit die organische Substanz ab. Die aus der Flüssigkeit erhaltene krystallinische Substanz enthielt viel Essigsäure und Kalk und schien allerdings ein eigenthümliches krystallisirbares Princip zu enthalten, welches aber nicht rein dargestellt und nicht näher untersucht wurde. Die aus dem Bleiniederschlage abgeschiedene Substanz verhielt sich mehr als saures Harz. — Winckler gelang es zuerst, das bittere Princip in fast farblosen Krystallen herzustellen. Er zog das gepulverte Quassiaholz *) mit Weingeist von 80 p. C. aus, verdampfte zur Trockne, löste den Rückstand in Wasser, filtrirte, dampfte wieder ein und behandelte dieses Extract mit kleinen Mengen absoluten Alkohols, bis dieser nichts Bittres mehr aufnahm. Die vereinigten und filtrirten Tincturen wurden im Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, die hell reingelbe Lösung durch Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation abgedampft. Er erhielt so weisse, mattglänzende Säulchen, welche in Wasser, besser noch in Weingeist, fast gar nicht in Aether löslich waren, Sulfosinapisin gelb färbten und aus ihrer wässerigen Lösung durch Gerbstoff und Sublimat (was Wiggers nicht fand) gefällt wurden. Dieses Quassiin krystallisirte nur aus der wässerigen Lösung, daher W. die Krystalle für ein Hydrat hält. Wegen der Reaction auf Sulfosinapisin hält W. das Quassiin für ein Alkaloid — eine Annahme, die allerdings durch die Angaben von Wiggers wieder zweifelhaft wird.] — Wiggers stellte den reinen Bitterstoff, den er Quassit nennt (aus bereits früher angeführten Gründen) etwas anders dar. Er extrahirte das Holz mit Wasser, rührte das Decoct mit Kalkhydrat an, liess 24 Stunden stehen, filtrirte, rauchte die schillernde Flüssigkeit fast zur Trockne ab, zog das Extract mit Alkohol von 80 — 90 p. C. ab, destillirte und verdunstete den Auszug, löste nun den Rückstand, welcher aus Quassit mit Farbstoff und etwas Salpeter und Kochsalz besteht, in möglichst wenig absolutem Alkohol, fällte die Lösung durch Aether, filtrirte, verdunstete und wiederholte diese Behandlung mit Alkohol und Aether, bis letzterer die alkoholische Lösung nichtmehr fällte und der Quassit farblos erhalten wurde Reiner Quassit ist weiss, krystallisirt aus wässerigen oder verdünnten geistigen, im Sieden gesättigten Lösungen in undurchsichtigen Prismen, wird aber aus Alkohol und Aether stets nur als durchsichtige Masse erhalten, welche durch Wasser weiss, aber nicht kry-

*) Aus dem wässerigen Quassiaextracte konnte der Verf. nie Krystalle, sondern nur eine gelbliche, bittere, hygroskopische Substanz erhalten. Anm. des Uebers.

stallinisch wird. Die Krystalle enthalten jedoch kein Krystallwasser und es bildet sich überhaupt kein Hydrat des Quassits. Der Quassit riecht nicht, schmeckt intensiv bitter (was sich jedoch wegen der Schwerlöslichkeit in Wasser nur langsam entwickelt), verliert bei 100° 1 5 p. C., später noch etwas mehr Wasser, schmilzt in höherer Wärme, zersetzt sich ohne stickstoffige Produkte zu liefern, ist entzündlich und mit Flamme brennbar. Er löst sich in 200 Theilen kaltem Wasser, etwas mehr in salzhaltigem Wasser, wenig in Aether, gut in Alkohol, am besten in absolutem. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser getrübt, aber durch sehr vieles Wasser verschwindet die Trübung wieder. Die Lösungen sind neutral. Verdünnte Säuren und Alkalien vermehren die Löslichkeit des Quassits ohne sich damit zu verbinden. Concentrirte Schwefelsäure löst den Quassit in der Kälte unverändert, in der Hitze wirkt sie zersetzend. Concentrirte Salpetersäure verhält sich eben so, in der Hitze wird Oxalsäure gebildet. Die wässerige Lösung des Quassits wird gefällt durch Gerbstoff — aber nicht von Jod, Chlor, Eisensalzen, basischem und neutralem essigsaurem Blei und Sublimat. Die Trübung der alkoholischen Quassitlösung durch Sublimat rührt wahrscheinlich vom Wasser der Sublimatlösung her. — Der Quassit besteht nach Wiggers aus 66,6 C, 6,9 H, 26,5 O = $C_{20} H_{25} O_6$.

2) Columbin *(Columbite)*.

Nachdem vor längerer Zeit Planche in der Columbowurzel ein gelbes, bitteres, in Alkohol und Wasser lösliches, durch Metallsalze nicht fällbares Extract aufgefunden hatte, stellte Buchner später dasselbe vielleicht in etwas reinerer Gestalt, aber immer noch gelb und unkrystallisirbar dar. Wittstock erhielt zuerst auf sehr einfache Weise den Bitterstoff der Columbowurzel krystallisirt. Er zog die Wurzel mit Alkohol von 0,835 aus, destillirte ¾ des Alkohols ab, liess den Rückstand in der Ruhe krystallisiren, spülte die Krystalle mit Wasser ab, löste sie wieder in Alkohol, behandelte die Lösung mit Thierkohle und liess krystallisiren. Aus den Mutterlaugen erhielt er noch mehr Columbin, als er sie mit Glaspulver gemengt zur Trockne verdunstete, den Rückstand mit Aether und das ätherische Extract mit kochender Essigsäure auszog. Auch durch unmittelbare Extraction der Wurzel mit Aether und freiwillige Verdunstung des Aethers erhält man fast reines Columbin, aber nur wenig. — Man erhält per Unze der Wurzel 7 — 8 Gran krystallisirtes Columbin. — Das Columbin krystallisirt in vertikalen rhombischen Prismen, ist farb- und geruchlos, sehr bitter, in der Wärme schmelzbar und weiterhin ohne Ammoniakbildung zersetzbar, verbrennlich mit Flamme, in Wasser, Alkohol und Aether in der Kälte nur wenig, aber in 30 — 40 Theilen kochendem Alkohol von 0,835 löslich. Die Lösungen sind

neutral und sehr bitter. Vorzüglich gut löst sich das Columbin in kochender Essigsäure von 1,04; es krystallisirt aus dieser Lösung unverändert, aber besonders schön. Concentrirte Schwefelsäure giebt mit C. eine gelbe, später rothe Lösung, welche von Wasser erst gelb gefällt wird. Concentrirte Salzsäure wirkt kaum ein. Concentrirte Salpetersäure giebt in der Wärme eine Lösung, aus welcher sich das Columbin durch Wasser zum Theil wieder fällen lässt. In Alkalien löst sich das Columbin auf und wird durch Säuren unverändert wieder niedergeschlagen. Die Columbinlösung wird weder von Metallsalzen noch von Gallustinctur gefällt. — Nach Liebig besteht das Columbin aus 66,4 C, 6,2 H, 27,4 O.

3) Daphnin (Daphnit).

Das Daphnin, oder, wie man zu Verhütung von Verwechselungen mit dem Vauquelin'schen flüchtigen Daphnealkaloide wohl sagen sollte, der Daphnit, ist allerdings ebenfalls zuerst von Vauquelin in *Daphne alpina* bemerkt, aber von Gmelin aus *Daphne alpina* und *Mezereum* (den Rinden) rein dargestellt — seitdem nicht wieder untersucht worden. Man erhält die Substanz, wenn man das weingeistige Extract der Seidelbastrinde mit Wasser auszieht, die Lösung durch Bleiessig fällt, den ausgewaschenen, in Wasser zertheilten Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt, die Flüssigkeit abdampft, den Rückstand mit Weingeist auszieht und die Lösung durch freiwillige Verdunstung krystallisiren lässt. — Das Daphnin bildet farblose, durchsichtige, büschelförmig gruppirte dünne Prismen, schmeckt bitter, schmilzt in der Wärme, zersetzt sich ohne Verflüchtigung, löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, Weingeist und Aether, wird von Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt. Alkalien und alkalische Erden färben das Daphnin gelb und vernichten die Krystallisirbarkeit, welche aber durch Säuren wiederhergestellt wird. Die wässerige Lösung des reinen Daphnins wird durch essigsaures Blei nicht gefällt.

4) Absynthiin (Wermuthbitter).

Caventou und Leonardi erhielten den unreinen Bitterstoff des Krautes von *Artemisia Absynthium* durch Fällung des gesättigten wässerigen Auszugs mit Bleizucker, Filtriren, Entfernen des Bleiüberschusses, Abdampfen des Filtrats und Ausziehen des Rückstandes mit Aetherweingeist. — Mein hat ihn dagegen auf eine freilich complicirtere Weise rein gewonnen. Er macerirte Blätter und Blüthenspitzen wiederholt und anhaltend mit kleinen Mengen warmen Wassers, presste allemal aus und dampfte die vereinigten und filtrirten Auszüge zur Extractconsistenz ein. Das Extract zog er mit Alkohol

aus und verdunstete den geistigen Auszug zur Syrupsdicke. Bei Zusatz von Wasser schied sich ein Theil des Bitterstoffes aus. Die Mutterlauge wurde abgedampft, wieder in Alkohol gelöst, durch Aether Zucker und Extractivstoff niedergeschlagen, die Flüssigkeit filtrirt, verdunstet und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen. Der so in harziger Gestalt erhaltene Bitterstoff wird nun durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol und Fällen durch Wasser gereinigt, zuletzt in Weingeist aufgelöst, mit Bleizucker in ganz schwachem Ueberschusse versetzt, die trübe Mischung mit Wasser verdünnt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand filtrirt, von Bleiüberschuss befreit und endlich das Filtrat bei gelinder Wärme verdunstet. — Das Absynthiin ist nicht ohne grossen Verlust und manche Schwierigkeit rein darzustellen; man erhält zuweilen undeutliche säulenförmige Krystalle, meist aber eine farblose, eiweissartige Masse, welche ausserordentlich bitter schmeckt, in der Wärme schmilzt und sich zersetzt, wobei ein saures, dunkelgrünes, öliges Destillat erhalten wird. Es löst sich in mehr als 1000 Theilen Wasser, leichter in Aether, am besten in Alkohol. Beim langsamen Verdunsten an der Luft färbt es sich etwas und scheint in Wasser löslicher zu werden. Die concentrirte, milchige, wässerige Lösung (durch Vermischung der alkoholischen Lösung mit Wasser und Abdestilliren des Alkohols erhalten) röthet Lackmus. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit gelb und allmählig dunkelroth, Salpetersäure giebt langsam eine gelbe, trübe Lösung, Salzsäure wird gebräunt. Essigsäure löst das Wermuthbitter unverändert auf, die Lösung wird durch Wasser gefällt. Alkalien lösen den Stoff ebenfalls auf und aus den Lösungen wird durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Alkali eine Verbindung von Absynthiin mit Alkali gefällt. Die wässerige Lösung wird von verdünnten Reagentien nicht gefällt, ausser von Gallustinctur, dagegen geben concentrirte Säuren, Alkalien und Salze käsige Niederschläge.

5) Lupulin (Lupulit, Lupulite).

Lupulin nannte Jves ursprünglich den gelben Staub, womit die Schuppen der Hopfenzapfen überzogen sind; er wusste bereits, dass dasselbe einen in Wasser und Alkohol löslichen bittern Extractivstoff enthalte. Payen, Chevallier und Pelletan stellten später den Extractivstoff dieses Staubes in fast reiner Gestalt dar. Man erhält ihn, wenn man den Hopfenstaub mit Alkohol behandelt, die Lösung mit etwas Wasser vermischt, den Alkohol abdestillirt, den Rückstand mit Wasser verdünnt, die Lösung vom ausgeschiedenen Harze absondert, die freie Säure mit Kalk sättigt, abdampft, den Rückstand durch Aether von Harz befreit, dann das Ungelöste mit Alkohol behandelt und die alkoholische Lösung verdunstet. Man erhält 8—12 p. C. des Hopfenstaubes an Lupulit. — Der reine Bitterstoff ist weiss und undurch-

sichtig, zuweilen (und dann wohl nicht rein oder verändert) rothgelb und durchsichtig; er schmeckt eigenthümlich bitter, riecht in der Hitze nach Hopfen, wird durch Erhitzung zerstört ohne Ammoniakbildung, löst sich leicht in Alkohol, fast gar nicht in Aether, schwer in Wasser (bei 100° in 20 Theilen). Die wässerige Lösung ist blassgelb, neutral, weder durch Säuren und Alkalien, noch durch Metallsalze fällbar; wenn man sie abdampft, so bedeckt sie sich mit einer braunen Haut von Lupulin, welche an den Rändern zu Tropfen schmilzt, die beim Erkalten zu einer spröden, braunen Masse erstarren.

6) Unreine und problematische Extractivstoffe dieser Abtheilung *).

[a) Angelicin. Die Wurzel der *Angelica Archangelica* liefert nach Buchholz und Brandes durch Extraction mit Alkohol und Ausziehung des Extracts mit Wasser einen braunen, hygroskopischen, süsslich bitter schmekkenden, in Wasser und Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen, durch Gallustinctur und Bleisalze fällbaren, Eisenoxydsalze nicht verändernden Extractivstoff.

b) Ballotin (*Pikroballota*). Nach Jori enthalten die Blätter von *Ballota lanata* einen eigenthümlichen Bitterstoff, der nicht weiter untersucht ist. Grassmann belegte früher (nach Döbereiner jun.) den Bitterstoff der *Diosma crenata* mit diesem Namen.

c) Buenin, der von Buchner dargestellte Bitterstoff der Rinde von *Buena hexandra;* braun, geruchlos, bitter, in Wasser und Alkohol löslich, durch Gallustinctur nicht fällbar.]

d) Cardobenedictenbitter (*Centaurite*). Morin erhielt durch Extraction des frischen Krautes von *Centaurea benedicta* mit kaltem Alkohol, Befreiung des Extracts von Blattgrün durch Aether, Auflösung des Restes in Wasser, Fällung der filtrirten Lösung mit Bleizucker, Abdampfung des von Bleiüberschuss befreiten Filtrats, Ausziehung des Rückstandes mit Weingeist und des weingeistigen Extracts mit Aether ein gelbbraunes, sehr bitteres, stickstofffreies, in Wasser, Weingeist und Aether lösliches Extract, dessen Lösung von Alkalien verdunkelt, von Bleiessig, aber nicht von Bleizucker und Sublimat gefällt wurde.

[e) Cascarillin. Durch Ausziehung des alkoholischen Extracts der Cascarillrinde mit Wasser erhält man einen gelbbraunen, sehr bittern Extractivstoff, welchen Brandes für alkalischer Natur hielt. Trommsdorff

*) Wir führen hier diejenigen auf, von denen sich der Analogie nach vermuthen lässt, dass sie im reinsten Zustande ungefärbt sein würden. Anm. des Uebers.

zeigte indessen, dass er indifferent sei und dass die etwaigen Reactionen, welche seine Lösung mit Metallsalzen giebt, nur von anwesendem Gerbstoff u. s. w. herrühren.

f) Cassiin. Nach Caventou enthält das Mark der Früchte von *Cassia fistula* einen eigenthümlichen, in Wasser und Weingeist löslichen nicht krystallisirbaren, durch Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure, aber nicht durch Essigsäure aus seinen Lösungen fällbaren Extractivstoff von sehr bitterem Geschmacke.

g) Colettiin. Reuss hat aus der *Tinct. Colettiae spinosae*, welche in Brasilien als Fiebermittel gebräuchlich ist (als *estratto alcoblico de Quina*), durch Abdampfen, Ausziehen des Rückstandes mit Wasser, Fällen der Lösungen mit essigsaurem Blei, Entfernen des Bleiüberschusses durch Schwefelwasserstoff und Ausziehen des gefällten Schwefelbleies mit Alkohol eine in kreuzförmig gruppirten Prismen krystallisirende sehr bittere Substanz erhalten, welche sich nicht in kaltem Wasser und Aether, wenig in heissem Wasser, gut in Alkohol löst.

h) Diosmin. Brandes hat aus den Buccoblättern (*Diosma crenata*) einen bloss in Wasser löslichen, bittern Extractivstoff erhalten, dessen mit Kalk oder Magnesia behandelte, filtrirte, wässerige Lösung beim Abdampfen mit Schwefelsäure, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Abdampfen kleine, spiessige Krystalle lieferte, deren Lösung von Aetzkali, Gallustinctur gefällt, von Platinchlorid und oxalsaurem Kali getrübt, von andern Metallsalzen nicht verändert wurde.

i) Guacin. Diese Substanz ist von Fauré aus den bekannten Guacoblättern dargestellt worden. Derselbe zog die Blätter mit Aether aus, behandelte den Extract mit Alkohol, zog das erhaltene alkoholische Extract mit kochendem Wasser aus, filtrirte noch kochend, dampfte ab, behandelte den Rückstand mit absolutem Alkohol und liess verdunsten. Das Guacin bildet eine gelbbraune, bröckliche, bei 100° schmelzbare, sehr bittere Masse, welche sich in kaltem Wasser sehr wenig, dagegen in Alkohol, Aether und kochendem Wasser sehr reichlich löst, von concentrirter Salpetersäure mit gelber, von concentrirter Schwefelsäure mit acajourother, von Salzsäure fast ohne Färbung gelöst und aus den beiden letzteren Lösungen durch Wasserzusatz niedergeschlagen wird.

k) Ilicin. Deleschamps zog aus den Blättern des *Ilex aquifolium* auf verschiedene Weisen einen bittern Extractivstoff aus. Im Allgemeinen erhält man das Ilicin, indem man die Auflösung des Wasserextracts durch essigsaures Blei fällt, das vom Bleiüberschusse befreite Filtrat entweder unmittelbar oder nachdem man es vorher noch mit Schwefelsäure und Kalk behandelt hat, abdampft, und den Rückstand mit Alkohol auszieht. Das Ilicin ist braun, hygroskopisch, unkrystallisirbar, in heissem Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich, durch Chlor und Alkalien unveränderlich, dage-

gen durch Säuren in der Wärme zersetzbar, aus seinen Lösungen durch Metallsalze nicht fällbar. Das Ilicin soll fiebervertreibend wirken.

l) Lepidin. Nach Leroux findet sich diese, von ihm ebenfalls als antifebrile gepriesene Substanz in allen Lepidiumarten, namentlich zur Zeit der Reife in den Summitäten und Samen. Man erhält sie durch Auskochen mit schwefelsaurem Wasser, Sättigen der Decocte mit Kalk, Filtriren, Abrauchen, Abscheiden des schwefelsauren Kalks, völliges Verdunsten und Ausziehen des Extracts mit Alkohol. Beim Verdunsten des Alkohols bleibt das Lepidin als braune, durchscheinende, an der Luft unveränderlich, fast geruchlose, sehr bitter schmeckende, in der Wärme schmelzbare, nicht krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht, in Oelen wenig, in Aether gar nicht lösliche Masse, welche sich weder mit Säuren, noch mit Alkalien zu verbinden vermag.

m) Lupinin. Wenn man nach Cassola die Samen der gewöhnlichen Feigbohne (*Lupinus*), oder vielmehr das Mehl derselben mit Alkohol von 40° R. auszieht, das Extract in Wasser löst, durch Thierkohle entfärbt und dann zur Syrupsdicke verdampft, so setzen sich kleine, nicht krystallinische, weisse, durchscheinende, an der Luft zerfliessliche, sehr bittere Körner ab, welche sich in Wasser und Weingeist leicht, in absolutem Alkohol und Aether nicht lösen, von Säuren und Alkalien, wie es scheint, nicht besonders afficirt werden.

n) Lycopin. Geiger zog das wässerige Extract der Blätter von *Lycopus europaeus* mit Weingeist aus, versetzte die geistige Lösung mit Wasser, filtrirte, dampfte ab, und reinigte den Rückstand durch wiederholte abwechselnde Auflösung in Wasser und Aether. Er erhielt so einen blassgelben oder selbst farblosen, spröden, durchsichtigen, stark bitteren, in der Wärme zu öligen Tropfen schmelzbaren Rückstand, welcher sich schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, auch in Essigsäure, sonst aber in Säuren und Alkalien nicht mehr wie in reinem Wasser auflöste.

o) Menyanthin. Wenn man nach Trommsdorff das aus dem frisch ausgepressten und geklärten Safte des Fieberklees bereitete Extract in Wasser auflöst, durch Alkohol Gummi und Inulin niederschlägt, dann die Flüssigkeit abdampft, aus dem Rückstande durch absoluten Alkohol das essigsaure Kali auszieht und das Ungelöste in Wasser auflöst, so erhält man eine bittere Lösung, welche durch Bleizucker gefällt und der Bitterkeit grösstentheils beraubt, durch Gallustinctur ebenfalls gefällt, aber dabei der Bitterkeit nicht beraubt wird. Das bittere Princip des Fieberklees muss sonach in Wasser und Alkohol löslich, durch Bleizucker, aber nicht durch Gerbstoff fällbar sein. Trommsdorff konnte es jedoch nicht ganz von dem andern durch Gallustinctur fällbaren Stoffe trennen.

p) Rhamnin, von Gerber aus der Rinde von *Rhamnus frangula*

dargestellt, ist ein rothgelbes, durchsichtiges, glänzendes, sehr hygroskopisches Extract, welches sich leicht in Wasser, Alkohol und Essigsäure, nicht in Aether löst. Die saure reagirende wässerige Lösung wird gefällt durch Salzsäure, Schwefelsäure, Gallustinctur, salpetersaures Quecksilberoxyd und salpetersaures Silber, schwarzbraun gefärbt durch Eisenchlorid.

q) **Saponarin.** Vielleicht gehört hieher der bereits beim Saponin erwähnte krystallisirbare, bittere, schmelzbare, neutrale, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Stoff, welchen Osborne aus der vor dem Blühen gesammelten *rad. Saponariae officinalis* erhielt, nicht aber nach dem Blühen.

r) **Scordiin.** Winckler zog das Kraut von *Teucrium Scordium* mit Alkohol aus, verdünnte den Auszug mit Wasser, destillirte den Alkohol ab, filtrirte, verdünnte noch mehr, fällte durch Bleizucker, filtrirte, entfernte den Bleiüberschuss, verdunstete das Filtrat zur Trockne und zog den Rückstand mit warmem alkoholfreiem Aether aus. Durch Verdunstung des Aethers erhielt er eine honiggelbe, fast durchsichtige, im trocknen Zustande zu einem weissen Pulver zerreibliche Masse, welche stark bitter und aromatisch schmeckte, in der Wärme schmolz und weiterhin sich zersetzte, in kaltem Wasser gar nicht, in kochendem Wasser wenig, in Alkohol leicht, in Aether etwas weniger, in verdünnten Säuren gar nicht löslich war, von concentrirter Schwefelsäure rothbraun gefärbt, von concentrirter Salpetersäure (unverändert?) aufgelöst wurde und sich auch in Alkalien mit gelber, ins Braune übergehender Farbe auflöste.

s) **Scutellarin.** Nach Cadet de Gassicourt enthält das Kraut der *Scutellaria Lateriflora* einen hellbraunen, hygroskopischen, scharf bittern, in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren löslichen Extractivstoff, dessen wässerige Lösung durch Alkalien geröthet wird.

t) **Simarubin.** Das bittere Princip der Wurzelrinde von *Quassia Simaruba* ist vom Quassit verschieden. Nach Morin erhält man es durch Fällung der wässerigen Lösung des Alkoholextracts mit Bleizucker, und Abdampfen des von Bleiüberschuss befreiten Filtrats. Es ist sehr bitter, in Wasser und Alkohol löslich, die Lösung wird durch Alkalien verdunkelt, durch Bleisalze, Eisensalze und Sublimat nicht gefällt.

u) **Syringabitter oder Lilacbitter.** Sowohl Blätter als Beeren der *Syringa* enthalten Bitterstoff. Braconnot fällte das Decoct der jungen Zweige durch Bleizucker, filtrirte, fällte das Filtrat durch Bleiessig, zersetzte diesen letztern Niederschlag durch Schwefelsäure und erhielt so eine röthlichgelbe, geruchlose, intensiv bittere, in der Hitze schmelzbare, mit Flamme brennbare, in Wasser wenig lösliche Substanz, deren wässerige Lösung an der Luft sich bräunt, von Kalkwasser verdunkelt, von Säuren gelblich, von Eisenvitriol schwärzlichgrün, von Bleiessig — aber nicht von salpetersaurem

Bleioxyd — gelb gefällt wird. Aehnlich verhält sich nach Petroz und Robinet das Bitter der Beeren; es scheint aber reiner zu sein, da es sich leicht in Wasser, Weingeist und Essigäther lösen und Eisenvitriol smaragdgrün färben soll.

v) Die Rinde der *Winterania canella*, der sogenannte weisse Zimmt, enthält neben einem eigenthümlichen süssen Extractivstoffe, dem weiter unten zu erwähnenden Canellin, noch ein wahrscheinlich eigenthümliches bitteres Princip, welches man erhält, wenn man das wässerige Decoct der Rinde unter Absonderung des sich ausscheidenden Harzes abdampft, das Extract mit absolutem Alkohol auszieht, wobei das Canellin ungelöst bleibt, die alkoholische Lösung abdampft, den Rückstand in Aether auflöst. Durch Verdunstung des Aethers erhält man den in Alkohol und Aether leicht löslichen Bitterstoff, welcher sich in Wasser schwer löst, aber darin weiss und flockig wird — nach Petroz und Robinet.

Ausser den hier erwähnten Stoffen giebt es natürlich noch eine sehr grosse Anzahl bittere Extracte, welche möglicherweise noch viele eigenthümliche Principien einschliessen können, sie sind indessen theils von keiner Wichtigkeit, theils noch zu wenig untersucht und nicht einmal mit eigenen Namen belegt worden. Die hier und da in den Handbüchern erwähnten Bitterstoffe aus *cort. Jurema*, *cort Kopalki*, *cort. Paratodo*, *rad. d' Orelha d'Onca* u. s. w. glauben wir daher blos als existirend andeuten zu dürfen.]

F) Süsse Extractivstoffe *).

1) Mannit (Mannazucker, Mannastoff, Schwammzucker, Granadin, *Mannite*, *Mushroom Sugar and Mannite*).

[Der Mannit oder Mannazucker kommt in der Natur ziemlich häufig vor; er bildet den Hauptbestandtheil der Manna, mit welchem Namen man im Allgemeinen süsse, freiwillig oder durch absichtlich gemachte Einschnitte aus Pflanzen ausschwitzende und dann erstarrende Säfte bezeichnen kann. Solche Exsudate sind nun von einer ziemlichen Menge von Pflanzen bekannt, bei deren Erzeugung oft Insekten die künstlichen Einschnitte durch ihre Stiche oder Bisse ersetzen. Unter die Pflanzen, welche in Folge von Insektenstichen hier und da Manna ausschwitzen, gehören *Tamarix mannifera* in

*) Wir vereinigen in dieser Abtheilung die sich den Extractivstoffen recht füglich anschliessenden, nicht gährungsfähigen, süssen Pflanzenstoffe, indem wir den Abschnitt Zucker für die gährungsfähigen allein reserviren. Der Zusammenhang zwischen Mannit und den eigentlichen Zuckerarten ist ohnehin noch nicht hinreichend erörtert.

Anm. des Uebers.

Arabien, eine Art von *Hedysarum*, mehrere Jasminarten von Bombay und Surate, noch einige ostindische Tamarixarten, deren Produkte im Orient auch benutzt werden; auch *Fraxinus, Ornus* und *rotundifolia* mögen zuweilen durch Insekten zu Ausschwitzung der Manna veranlässt werden, doch gewinnt man aus diesen letztern Bäumen die Manna, welche die bei uns officinelle ist, in der Regel durch absichtliche Einschnitte, namentlich in Calabrien (*Manna calabrina*) und Sicilien (*Manna Gerace*). Ganz freiwillig scheint Manna auszuschwitzen aus *Pinus Larix* (Manna von Briançon), *Eucalyptus mannifera* (*Manna australica* nach Mudie), hier und da aus unsern Fichten, deren Splint im Frühjahr einen süssen Saft enthält, aus der Linde, dem Ahorn, dem Nussbaum, der Eiche, mehrern Pflaumen- und Weidenarten, dem Pomeranzenbaum, Maulbeerbaum, *Ceratonia siliqua*, *Phoenix dactylifera*, *Ficus bengalensis*, *Heracleum sibiricum*, *Cistus ladaniferus* u. s. w. In allen diesen Ausschwitzungen bildet der Mannit nur den Hauptbestandtheil und ist mit verschiedenen andern Stoffen, worunter meist auch etwas eigentlicher gährungsfähiger Zucker, verbunden. In der Anmerkung wird von der Zusammensetzung der gebräuchlicheren Mannasorten mehr die Rede sein. Der Mannit ist ferner dargestellt worden aus dem Safte der Zwiebeln (Fourcroy und Vauquelin), der Selleriewurzel (Vogel, Payen, Huebner), der Runkelrüben (Pelouze und Gay-Lussac), der Mohrrüben (Döbereiner), der Melonen (Fourcroy und Vauquelin) und mehrern andern Pflanzensäften. In allen diesen Säften lässt sich der Mannazucker in der Regel erst nach vorgängiger Gährung und zwar, wenn diese von der sogenannten schleimigen Art ist (s. den Abschnitt von der Gährung), nachweisen; er tritt jedoch bei der schleimigen Gährung eher auf, als die Milchsäure, welche bekanntlich ebenfalls ein Produkt der schleimigen Gährung ist. Nach Versuchen von Pelouze und Gay-Lussac mit Runkelrüben ist es wahrscheinlich, dass der Mannazucker in dem Runkelrübensafte nicht präexistire, sondern erst bei der Gährung aus dem Traubenzucker (welcher wieder von dem Rohrzucker herrührt, s. Zucker) entstehe; insofern man nämlich aus dem gegohrnen Runkelrübensafte Anfangs neben Mannit noch Traubenzucker, zuletzt nur Mannit findet. In gegohrenem Honig fand Guibourt Mannit. Fremy hat beobachtet, dass sich bei Erzeugung von Stärkezucker mittelst Schwefelsäure gleichzeitig Mannit bilde, welcher sich aus dem Stärkezucker durch Alkohol ausziehen lässt. Nach diesen Erfahrungen ist es also noch nicht entschieden, ob sich der Mannit erst aus dem Traubenzucker bilde oder vielmehr mit diesem gleichzeitig entstehe. Er kann also in Säften recht wohl schon als solcher vorhanden sein, aber er wird sich, namentlich wo er in Gesellschaft mit gährungsfähigem Zucker vorkommt, leichter ausziehen lassen, wenn der Saft der Gährung unterworfen wird, da er selbst der Gährung widersteht. Die Art und Weise, wie man den Mannit aus den

Sellerieswurzeln erhalten kann, sprechen auch für die Präexistenz desselben. — Ob der von Winckler in einer alten Pappelsalbe beobachtete Mannit schon in den Pappelknospen vorhanden oder erst später gebildet war, ist sonach unentschieden. — Als Vorkommen des Mannits müssen ferner noch erwähnt werden: Die Wurzel des *Triticum repens* (*rad. Graminis*), die Wurzel des Granatbaums (deren Mannit Latour de Trie früher für eine besondere Substanz, *Granadin* hielt), das Mutterkorn (in welchem Wiggers einen eigenthümlichen Zucker annahm), verschiedene Schwämme (deren Zucker man früher als Schwammzucker wegen seiner Gährungsfähigkeit vom Mannit unterschied, bis Liebig und Pelouze die Identität beider und die Gährungsunfähigkeit des reinen Schwammzuckers darthaten), endlich jene eigenthümliche mannaartige Substanz, welche, unbekannten Ursprungs, 1815 einmal aus Neuholland gebracht wurde, und nach Thomson einen Zucker enthält, der bis auf kleine Abweichungen des Geschmacks und der Krystallisationsform (?) mit dem Mannit übereinkam *). Widemann giebt Mannit als Bestandtheil der Wurzel von *Convolvulus Purga Wender.* an.

Die Darstellungsmethoden des Mannits sind im Ganzen sehr einfach und beruhen auf der Auflöslichkeit des Mannits in kochendem Alkohol und seiner Krystallisirbarkeit beim Erkalten. Aus der gereinigten officinellen Manna erhält man ihn daher durch Behandlung mit kochendem Alkohol, Erkaltenlassen und Auspressen der ausgeschiedenen krystallinischen Masse zwischen Fliesspapier. Auf gleiche Weise erhält man ihn aus den andern mannaähnlichen Stoffen und dem *Mellago Graminis* **). Aus der Granatbaumwurzelrinde erhielten Boutron-Charlard und Guillemette den Mannit auch durch einfache Extraction mit kochendem Alkohol und Umkrystallisiren der beim Erkalten ausgeschiedenen Masse. Latour de Trie machte sich die Sache viel schwerer, indem er zu Gewinnung seines Granadins die Granatwurzelrinde erst mit Wasser auszog, das wässerige Extract mit Alkohol be-

---

*) Diese mannaartige Substanz bildete schneeweisse Thränen (erstarrte Tropfen) von angenehm süssem Geschmacke; sie löste sich in einer weit grössern Menge Alkohol, als Rohrzucker und beim Erkalten setzte die Lösung nadelförmige Krystalle eines Zuckers ab, welcher, mit Ausnahme eines nicht ganz so kühlenden Geschmacks und der nicht vollständig übereinstimmenden Krystallisationsform, mit dem Mannit übereinzukommen schien. Thomson.

**) Pfaff giebt vom Queckenzucker nur an, dass er in Wasser leicht löslich, in Alkohol aber so schwer löslich sei, dass eine Auflösung in 120 Theilen Alkohol beim Erkalten zu einer festen, aus Nadeln bestehenden krystallinischen Masse erstarre.

Anm. des Uebers.

handelte, aus dem freilich das Granadin zum Theil auskrystallisirte, während aber ein grosser Theil in den Mutterlaugen blieb, aus denen er sich nur durch wiederholtes Abdampfen und Behandeln mit Alkohol vollständig abscheiden liess. — Aus dem durch Kochen geklärten Safte der Sellerieblätter zog Vogel den Mannit ebenfalls durch Alkohol aus. Dagegen scheidet sich nach Payen aus dem durch Kochen geklärten, durch Thierkohle entfärbten und zur Syrupsconsistenz abgedampften Safte der Selleriewurzel der Mannazucker (von dem dieser Saft 7 p. C. enthält) schon freiwillig in Krystallen aus, welche nur aus Alkohol umkrystallisirt zu werden brauchen. Aus dem Zwiebelsafte und Melonensafte, so wie aus dem Runkelrübensafte erhält man den Mannit nur dann, wenn man erst durch Gährung den Zucker zerstört und die ganz sauer gewordene, abgedampfte Flüssigkeit mit Alkohol behandelt. Aus dem gegohrenen Runkelrübensafte schiesst er nach Pelouze schon von selbst an, wenn man zur Syrupsconsistenz abdampft; die Krystalle reinigt man dann durch Auspressen mit kleinen Mengen kalten Wassers. Durch weinige Gährung des Möhrensaftes vermochte jedoch Wackenroder keinen Mannit zu erhalten, während Döbereiner solchen aus einem längere Zeit gestandenen Möhrensafte als freiwillige Ausscheidung erhielt *). — Aus den Schwämmen oder Pilzen erhält man den Mannit im Allgemeinen durch Behandlung des wässerigen Extracts mit heissem Alkohol, Erkaltenlassen der filtrirten Lösung und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Krystalle. So verfuhren Braconnot, Vauquelin, Schrader **). Biltz erhielt auch durch Erkalten eines wässerigen Auszugs der Schale von *Lycoperdon cervinum* Mannitkrystalle. Böttger giebt für Darstellung des Mannits aus der Schale des *Lycoperdon cervinum* (Hirschbrunst) eine umständlichere Methode an: Er pulverisirt den trocknen Pilz, sondert durch Sieben die Schale von den Keimkörnern, kocht erstere zweimal mit destillirtem Wasser aus, fällt das filtrirte Decoct durch Bleiessig, filtrirt, entfernt den Bleiüberschuss durch Schwefelsäure und lässt aus dem Filtrate den Zucker durch freiwillige Verdunstung

*) Sonach scheint allerdings der Mannit im Möhren- und Runkelrübensafte erst durch die schleimige Gährung gebildet zu werden, während anderwärts vielleicht die weinige Gährung nur durch Zerstörung des gleichzeitig anwesenden Rohrzuckers die Darstellung befördert. S. oben. Anm. des Uebers.

**) Der Schwammzucker (*Mushroom sugar*, *Sucre des Champignons*) wurde bis jetzt nachgewiesen: Von Braconnot in *Agaricus piperatus*, *volvacius*, *Boletus juglandis*, *Peziza nigra*, *Meruleus cantharellus*, *Phallus impudicus*, *Hydnum repandum* und *hybridum*; von Vauquelin in *Agaricus theogalus* und *campestris*; von Schrader in *Helvella Mitra*; von Biltz und Böttger in den Schalen des *Lycoperdon cervinum*. Anm. des Uebers.

krystallisiren. Die Krystalle werden zwischen Fliesspapier ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. — Den Zucker des Mutterkorns erhielt WIGGERS durch Ausziehung des alkoholischen Extracts mit Wasser und Stehenlassen der zur Syrupsdicke verdunsteten Lösung.]

Reiner Mannit hat folgende Eigenschaften: Krystallisirt in farblosen, vierseitigen, seidenglänzenden Prismen (Nadeln) *), am besten aus der alkoholischen Lösung, schmeckt schwach süss, kühlend und zergeht sehr schnell auf der Zunge, schmilzt wenig über 100° ohne Wasser abzugeben oder sich zu verändern: wird in stärkerer Hitze zersetzt wie Zucker, löst sich leicht in Wasser, die concentrirte Lösung krystallisirt beim Erkalten. Auch verdünnte Lösungen können durchaus nicht zum Gähren gebracht werden, wie PELOUZE nachwies. Den Schwammzucker (und auch den Mutterkornzucker) hielt man früher für gährungsfähig, aber LIEBIG, PELOUZE und BÖTTGER haben nachgewiesen, dass von anhängendem Rohrzucker ganz freier Schwammzucker und Mutterkornzucker ebenfalls nicht gährt. Kalter Alkohol löst den Mannit wenig, kochender Alkohol, namentlich wasserhaltiger gut; die gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten. Salpetersäure verwandelt ihn in Aepfelsäure (?) und Oxalsäure, ohne Spur von Schleimsäure. SCHRADER will dabei an dem aus Morcheln dargestellten Zucker Aethergeruch bemerkt haben. Schwefelsäure löst ihn ohne Färbung auf, in der Wärme tritt Zersetzung ein. Die bisher vom Schwammzucker behauptete rothe Färbung durch Schwefelsäure und die Fällung in weissen Flocken durch Wasser findet bei reinem Schwammzucker nicht Statt. Andre Säuren scheinen nicht einzuwirken. Die Angabe von ELSNER, dass Mannit, mit reiner Arsenik-säure und etwas Wasser vermischt, im Sonnenlichte eine ziegelrothe Färbung annehme, fand BÖTTGER weder an Mannazucker, noch an Schwammzucker bestätigt. — Durch Erhitzung der wässerigen Lösung mit übermangansaurem Kali entsteht Manganhyperoxyd und neutrales oxalsaures Kali. — Essigsaures Kupferoxyd wird durch Kochen mit wässeriger Mannitlösung nicht zersetzt, wie MARQUART den früheren Beobachtungen von VOGEL entgegen angiebt. Bleioxyd wird von wässeriger Mannitlösung zu einer alkoholischen Flüssigkeit aufgelöst, welche von Aetzammoniak gefällt wird. Mannit verhindert die Fällung des Eisenoxyds aus seinen Lösungen. Die wässerige Lösung wird von Bleiessig nicht gefällt, auch nicht die des Mannits aus der Granatwurzelrinde, wie LATOUR DE TRIE glaubte. Alkalien lösen den Mannit der Granatwurzelrinde nach LATOUR DE TRIE unverändert auf. Der Mannit ist mehrfach analysirt worden, namentlich von SAUSSURE, PROUT,

*) Die gelblich gefärbten Krystalle des Mutterkornzuckers sollen geschobne vierseitige Prismen sein. Anm. d. Ueber.

Liebig, Henry und Plisson, Oppermann, Brunner. Den Schwammzucker haben Liebig und Pelouze, das Granadin Guiart analysirt. Alle diese Analysen stimmen ziemlich gut überein; wir erwähnen nur, mit Uebergehung der älteren, die von Liebig, welcher 39,9 C, 7,7 H, 52,4 O fand, und die von Brunner, welche 40,1 C, 7,5 H, 52,4 O giebt. Demnach berechnet ersterer die Formel $C_6H_{14}O_6$, letzterer $C_4H_9O_4$. Ein von Blanchet aus *Cantharellus esculentus* und *Clavellaria coralloides* dargestellter Schwammzucker bestand nach Liebig aus 39,6 C, 7,7 H, 52,7 O; Mutterkornzucker, freilich noch nicht ganz rein, aus 38,4 C, 7,8 H, 53,8 O. Im Granadin fand Guiart 38,2 C, 6,9 H, 54,9 O. Letztere beiden Analysen sind ungenau, die erstere wegen Unreinheit des Stoffs, die letztere offenbar wegen Unvollkommenheit des Verfahrens. Das Atomgewicht ist noch nicht bestimmt worden*).

---

*) Medicinische Wirkungen dürfte der reine Mannit wohl nicht haben; wenigstens keine andern als der Zucker etwa auch hat. Die abführende Wirkung der officinellen Mannasorten beruht höchstwahrscheinlich auf einem mit dem Mannit verbundenen, etwas ekelhaft schmeckenden Extractivstoffe. — Ohne uns hier in Untersuchungen über die wahrscheinliche Natur der Manna des Moses und über die Geschichte mannaartiger Concretionen überhaupt einzulassen, wollen wir hier nur die Hauptsachen über die im Handel vorkommenden Mannasorten erwähnen. Diese Sorten sind dem botanischen Ursprunge nach vier, von denen die letzten wohl nur als Seltenheit vorkommen, die erste aber die allein officinelle ist: 1) Officinelle Manna, von *Fraxinus Ornus* und *rotundifolia*, nach Einigen im südlichen Europa auch aus *Fraxinus excelsior* ausschwitzend. Man unterschied früher als vorzügliche Sorten derselben, die freiwillig in Tropfen ausgeschwitzte, *Manna in lacrymis*, und die durch Insectenstiche auf den Blättern hervorgerufene, *Manna foliata* (*Manne de fronde*). Neuerdings hat jedoch namentlich Tenore ganz geleugnet, dass, wenigstens in Neapel und Sicilien, die Manna anders, als aus absichtlich gemachten Einschnitten ausfliesse. Gewiss ist, dass die *Manna foliata* bei uns gar nicht, die *Manna in lacrymis*, welche grosse, trockne, ganz weisse tropfenförmige Körner bilden soll, höchst selten vorkommt. Es kann daher hier nur die Rede sein von der durch absichtliche Einschnitte gewonnene. Diese Manna kommt zu uns namentlich aus Calabrien (*Manna calabrina*) und von vorzüglicher Güte aus der Gegend von *Gerace* in Sicilien (*Manna Gerace*); man gewinnt sie aus den oben genannten Eschenarten, in deren Rinde im Juli und August horizontale Einschnitte gemacht werden. Die 3 nach der Qualität hauptsächlich verschiedenen Sorten: *Manna cannulata*, *M. vulgaris* oder in *sortis* (*en sorte*) und *Manna crassa s. pinguis* (*M. grasse*) scheinen namentlich dadurch bedingt zu werden, dass die gleich im Sommer ausfliessende Manna schon in den Zweigen in Form von Stalaktiten und Röhren schnell austrocknet, daher von Unreinigkeiten freier, sehr

2) Canellin (*Canellite*).

[Aus der Rinde der *Winterania canella L* (*Canella alba Murray*), der sogenannten falschen Wintersrinde oder dem weissen Zimmt, erhielten PETROZ und ROBINET neben dem breits oben aufgeführten eigenthümlichen bitteren Extractivstoffe eine krystallisirbare, süsse, gährungsunfähige Substanz,

---

trocken, mürbe, oft krystallinisch erscheint, während die späteren, mehr in die Regenzeit und dem Winter fallenden Ausflüsse langsam austrocknen, am Baume herabfliessen, sich verunreinigen und daher theils eine klebrige, conglomerirte, aber noch viele reine und gute Stücke einschliessende Masse bilden (*Manna vulgaris*), theils ganz weich und schmierig bleiben. Durch Auslesen der guten Stärke aus der *Manna vulgaris* bildet man die am häufigsten gebrauchte *Manna electa*. Dass die Manna hiernach nicht immer gleiche Zusammensetzung haben kann, ist klar. Nach den Untersuchungen von FOURCROY und VAUQUELIN, BUCHHOLZ und THÉNARD bildet in einer guten Manna der reine Mannit $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{5}$ der ganzen Masse, 5—7 p. C. sind ein gefärbter ekelerregender Extractivstoff, welcher die purgirenden Eigenschaften bedingen soll, 10 p. C. nach THÉNARD Rohrzucker, das übrige Wasser und Unreinigkeiten. Man pflegte sonst auch die käufliche Manna — bei der Auflöslichkeit ihrer wesentlichen Bestandtheile in Wasser dadurch zu reinigen, dass man sie in Wasser löste, durch Kochen mit Eiweiss klärte, schnell abdampfte und in beliebige Formen ausgoss (*Manna tabulata*). Die neueren Pharmakopöen schreiben stets unmittelbare Anwendung der *Manna electa* vor. Eine preisswürdige Manna soll möglichst wenig gefärbt und mit fremdartigen Stoffen verunreinigt, daher in drei Theilen Wasser mit wenig Rückstand löslich, auch nicht zu klebrig sein. Eine neuerdings durch BENOIST beobachtete bedeutende Verfälschung der Manna durch Stärkezucker lässt sich am Besten durch mikroskopische Untersuchung erkennen, da man die eingestreuten nicht krystallinischen Stärkezuckermassen unterscheiden kann; auch kommen in solcher Manna nie röhrenförmige Stücken vor. An letzterem Umstande, so wie dem durchaus nicht krystallinischen Bruche erkennt man auch eine etwa aus schlechter Manna, Zucker, Stärke, Scammonium u. s. w. nachgekünstelte Manna, welche sich auch in Wasser und namentlich in Weingeist viel weniger auflöst. Mehl ist durch die Kleisterbildung beim Kochen mit Wasser zu erkennen. — Officinelle Präparate der Manna giebt es jetzt ausser dem *Syrupus Mannae*, welcher sonst noch Sennesblätter und Fenchelsamen, jetzt nur Manna, Zucker und Wasser enthält, nicht, wenn man nicht das Wienerträubchen, welchem die Manna wohl nicht als *purgans*, sondern mehr als *corrigens* zugesetzt ist, hieher rechnen will. — 2) Manna von *Briançon*, von *Pinus Larix*, aus welchem Baume sie von selbst, oder

welche dem Mannit sehr nahe steht, vielleicht mit ihm zu vereinigen ist. — Man stellt dieselbe dar durch Ausziehung der Rinde mit kochendem (nach Denosne kaltem) Wasser, Abdampfen unter öfterer Entfernung des sich abscheidenden Harzes und Ausziehen des Rückstandes mit kaltem absolutem Alkohol, welcher den Bitterstoff (nebst wenig Canellin) auflöst und den krystallinischen Canellit zurücklässt. — Der Canellit bildet weisse, meist warzenförmig vereinigte, süsslich, aber weniger kühlend wie Mannit, schmeckende Nadeln, welche in der Hitze balsamisch riechende Dämpfe ausstossen und sich ohne Ammoniakbildung zersetzen, sich in Wasser leicht, in absolutem Alkohol fast gar nicht auflösen, nicht in Weingährung übergehen, von Salpetersäure schwierig in Oxalsäure verwandelt werden. — Diese Eigenschaften kommen, bis auf den balsamischen Geruch beim Erhitzen, der vielleicht auf Täuschung beruht, denen mit des Mannits überein. — Die ächte Winterrsinde enthält keinen Canellit nach Henry, welcher denselben freilich auch im weissen Zimmt vergebens suchte].

3) Sarcocollin (*Sarcocollite*).

Sarcocolla ist ein ehemals officineller erhärteter Pflanzensaft, welcher aus Indien, Persien und der Türkei in weissen, gelben oder röthlichen, dem Gummi arabicum nicht unähnlichen rundlichen, zerreiblichen, erbsen- bis nussgrossen Stücken zu uns kommt, geruchlos ist, bitterlich süss und ekelhaft

---

nach Insectenstichen in der Gegend von *Briançon* häufig ausfliesst, bildet kleine weissliche conglomerirte Körner von süsslichem aber zugleich etwas harzigem Geschmacke und terpentinartigem, den Ursprung verrathenden Geruche. Bonastre hat darin den Mannit nachgewiesen und giebt an, dass sie oft der *Manna calabrina* ganz ähnlich sei; die begleitenden Stoffe wurden indessen nicht berücksichtigt. 3) Persische Manna, wohl aber nur im Orient gebräuchlich, der aus *Hedysarum alhagi* ausschwitzende und zu kleinen weisslichen Körnern erstarrende Saft, welchen Manche für das Manna der Wüste halten, während nach Ehrenberg die Manna des Sinai von *Tamarix mannifera* herrührt. Dagegen scheint die Manna jenes Hedysarum mit Avicenna's Siracost (Terenjabir) übereinzukommen. Die unter dem Namen Ghez im Chonsor vorkommende Manna scheint wieder von einer *Tamarix* zu kommen. Ob die sogenannte schneckenförmige Manna der Perser (*Serchista*) mit den oben genannten übereinkommt, ist nicht bekannt. 4) Australische Manna, nach Mudie von *Eucalyptus mannifera* herrührend, ist in England in den Handel und auch in die Officinen gekommen; sie soll in jeder Rücksicht mit der officinellen Manna übereinstimmen. Vielleicht ist die oben von Thomson erwähnte Manna von Botany-Bai eine vorzügliche Sorte dieser *Eucalyptus-Manna*. Anm. des Uebers.

schmeckt und beim Verbrennen einen angenehmen Geruch verbreitet. Dieser Saft soll aus *Penaea sarcocolla* und *mucronata* ausfliessen. THOMSON zeigte zuerst, dass er zum grossen Theile aus einer eigenthümlichen süssen Substanz — dann aus einem durch Aether ausziehbaren Harze, Gummi und Holzfaser bestehe. THOMSON isolirte die süsse Substanz zuerst durch Behandlung des *Sarcocolla* mit Wasser von Weingeist und Abdampfen der filtrirten Lösung. PELLETIER beschrieb sie später genauer und nannte sie Sarcocollin. Man erhält sie am Besten, wenn man aus dem *Sarcocolla* zuerst durch Aether das Harz auszieht und dann das Ungelöste mit absolutem Alkohol behandelt, welcher das Gummi zurücklässt. Durch Verdunstung des Alkohols erhält man das Sarcocollin als bräunliches, halb durchscheinendes, nicht krystallinisches Extract von süsslichem, hinterher bitterem Geschmacke, welches sich beim Erhitzen pechartig erweicht und unter Caramalgeruch unter Entwicklung weisser Dämpfe zersetzt, in Wasser und Alkohol mit brauner Farbe löslich ist. Von Salpetersäure wird es in Oxalsäure verwandelt, von Schwefelsäure mit dunkler Farbe aufgelöst. Die wässerige Lösung wird von Alkalien grün gefärbt, von Schwefelsäure nicht, aber von Salpetersäure weiss gefällt, von Eisenvitriol verdunkelt, von Galläpfelinfusion nur bei Alkoholzusatz gefällt, von keinem Metallsalze niedergeschlagen, ausser Bleiessig. — PELLETIER fand das Sarcocollin zusammengesetzt aus 57,15 C, 8,34 H, 34,51 O = $C_{13}H_{23}O_6$. — [Es ist aber noch sehr zweifelhaft, ob das Sarcocollin, welches namentlich durch sein Verhalten zu Schwefelsäure vom Glycyrrhizin verschieden ist, nicht ein blosses Gemenge sei und CERIOLI behauptet sogar, dass es sich durch ein Gemenge von gewöhnlichem Zucker mit etwas Gummi und Quassiaextract nachahmen lasse].

4) Olivil (?).

[Das Gummi des Olivenbaumes enthält ausser einem Harze und etwas Benzoesäure eine eigenthümliche krystallisirbare Substanz, welche wir vielleicht mit Unrecht hierhersetzen, deren wahre Stellung aber schwer zu ermitteln ist. Diese Substanz erhält man durch Behandlung des Olivengummi mit Weingeist und freiwilliges Verdunsten der Lösung. PELLETIER hat sie näher untersucht. Nach LANDERER besteht das ziemlich selten ausfliessende Olivenbaumgummi, welches röthlichweisse, durchsichtige, beim Kauen sich bis auf einen geringen Rückstand auflösende Stücke von glasartigem Bruche bildet, zu etwa $\frac{1}{7}$ aus Olivil. Das Olivil, welches GMELIN unter die scharfen, fixen Alkaloide stellt, lässt sich durch Umkrystallisiren und Abspülen mit Aether reinigen. Es bildet weisse Nadeln oder ein weisses, stärkmehlartiges, glänzendes Pulver, welches bei 70° schmilzt, weiterhin ohne Am-

moniakbildung zersetzt wird, nicht riecht, bittersüss, etwas gewürzhaft schmeckt, von kaltem Wasser kaum, von kochendem Wasser besser, von Weingeist und concentrirter Essigsäure leicht, von verdünnter Schwefelsäure und Aether gar nicht gelöst wird. Salpetersäure löst es mit rother Farbe und verwandelt es beim Erhitzen in Oxalsäure und Bitterstoff. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt es sogleich. Die essigsaure Lösung wird durch Wasser nicht gefällt. Alkalien lösen das Olivil ohne Veränderung. Die wässerige Lösung wird von essigsaurem Blei gefällt. — Pelletier fand im Olivil 63,8 C, 8,1 H, 28,1 O = $C_6 H_9 O_2$].

5) Glycyrrhizin (Süssholzzucker, süsser Extractivstoff, *Glycium; Glycyrrhizine, Sucre de reglisse, Liquorice Sugar).*

[Das von Robiquet zuerst dargestellte Glycyrrhizin ist enthalten in den Wurzeln von *Glycyrrhiza glabra* und *echinata* (Süssholz), welche bei uns officinell sind, und bildet den Hauptbestandtheil des in Spanien und Unteritalien im Grossen aus diesen Wurzeln bereiteten und unter dem Namen Lakritzensaft (*succus liquiritiae, jus de reglisse, black sugar*) in den Handel kommenden Extracten und der daraus gefertigten Präparate; es ist in seinen Eigenschaften vom Zucker so sehr verschieden, dass es mit Recht von vielen nicht mit dem Zucker, wie öfters geschieht, vereinigt, sondern als ein Körper ganz eigenthümlicher Art betrachtet wird *).

Aus dem Lakritzensafte erhält man es leicht, wenn man denselben in Wasser auflöst, durch Erhitzung mit Eiweiss klärt, filtrirt, das Filtrat durch Schwefelsäure fällt, den Niederschlag (schwefelsaures Glycyrrhizin), mit Wasser auswäscht, bis sich dieses nicht mehr färbt, dann in Alkohol löst, die Lösung allmählig mit kohlensaurem Kali neutralisirt, filtrirt und abdampft, das so gewonnene Glycyrrhizin hält hartnäckig etwas braunen Farbstoff zurück. — Aus dem Süssholz d. h. den trocknen Wurzeln jener Glycyrrhizin-Arten erhält man das Glycyrrhizin nach Berzelius durch Ausziehen mit kochendem Wasser, Fällen der concentrirten Flüssigkeit mit Schwefelsäure, Auswaschen des Niederschlags (der hier auch etwas Eiweiss enthält) mit schwefelsäurehaltigem Wasser, Auflösen in Alkohol u. s.

*) Aus dem zerschnittnen, trocknen Blättern des *Abrus praecatorius* erhält man durch Fällung des wässerigen Infusums mit Schwefelsäure u. s. w., ganz wie das Glycyrrhizin aus dem Süssholz gewonnen wird, einen Stoff, welcher sich gegen Säuren, Alkalien und Salze ganz wie Glycyrrhizin verhält, und nur durch seine dunkle Farbe und seinen Geschmack, in welchem die Bitterkeit sehr vorherrscht, davon verschieden ist.

Anm. des Uebers.

w. wie vorhin. Dieses Glycyrrhizin kann zwar leicht etwas Kali enthalten, ist aber doch reiner, als dasjenige, welches man durch blosse Ausziehung des kalten wässerigen Süssholzextracts mit Weingeist nach Trommsdorff erhält. — Robiquet fällte den wässerigen, durch Kochen mit Eiweiss geklärten und filtrirten Auszug durch Essigsäure, wusch und trocknete den Niederschlag, welcher aber offenbar nicht reines, sondern essigsaures Glycyrrhizin war. — Döbereiner fällt den kalten wässerigen Süssholzauszug durch Zinnchlorür und kocht den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag mit Weingeist aus. Das so erhaltene Glycyrrhizin enthält wahrscheinlich noch etwas Salzsäure.]

Das Glycyrrhizin ist eine gelbe, durchscheinende, nicht krystallisirbare Masse von eigenthümlich süssem, hintennach kratzend bitterlichem Geschmacke, schwillt in der Hitze auf, entzündet sich, verbrennt mit Flamme, auf ähnliche Art wie das *Lycopodium*. Dabei riecht es nicht wie verbrennender Zucker. Es löst sich in Wasser und Alkohol leicht auf *). Unreines Gl. wird sogar an der Luft feucht, und seine Lösung schäumt beim Schütteln. Die wässerige Lösung des Glycyrrhizins wird nicht gefällt von Galläpfelinfusion und Alkalien, dagegen aber von Säuren und vielen Metallsalzen (salpetersaurem Kupferoxyd, Bleizucker, Zinnchlorür, schwefelsaurem Eisenoxyd, nicht von Sublimat**). Die so entstehenden Niederschläge sind wahre Verbindungen des Glycyrrhizins mit der Säure oder dem Salze. Die Verbindungen des Glycyrrhizins mit Säuren sind in Wasser schwer — wenn es freie Säuren enthält fast gar nicht — löslich; aus sehr verdünnten Lösungen setzen sie sich daher erst nach einiger Zeit ab. Im Allgemeinen bilden sich käsige Niederschläge. Näher untersucht sind die schwefelsaure und essigsaure Verbindung. Erstere, deren man sie bei Darstellung des Glycyrrhizins bedient, bildet eine durch Kneten in lauem Wasser zusammenhängend und klebrig werdende Masse, welche, gehörig ausgewaschen, süss schmeckt, aber sich im Munde nur langsam auflösst; sie löst sich in kochendem Wasser und Alkohol mit gelber Farbe; die wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten gallertartig, die alkoholische giebt beim Verdampfen einen durchscheinenden, hellgelben Rückstand; die Verbindung verbrennt ohne Rückstand. Die essigsaure Verbindung ist in kochendem Wasser löslicher, im trocknen Zustande schuppig, fast weiss. — Die Verbindungen des Glycyrrhizin mit Salzen werden zum Theil, wie z. B. die Zinnchlorürverbindung, durch Alkohol zer-

---

*) Trommsdorff nimmt auch eine in kaltem Alkohol unlösliche Varietät des Gl. an. Anm. des Uebers.

**) Deswegen darf man jedoch Sublimat und Lakritzensaft nicht miteinander verbinden, denn ersterer wird allmählig reducirt. Anm. des Uebers.

setzt — worauf Döbereiner's Darstellungsmethode beruht. Sie werden durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt. Fällt man Bleiessig mit Glycyrrhizinlösung, so besteht der Niederschlag aus einer Verbindung von Glycyrrhizin mit Bleioxyd, welche durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, aber dann das Blei hartnäckig mechanisch zurückhält. Im Allgemeinen verbindet sich das Glycyrrhizin aus dem Lakritzensafte leichter mit den Salzen. Wenn man dieses durch kohlensaures Kali aus seiner schwefelsauren Verbindung abscheiden will, erhält man einen braunen, in Wasser löslichen, nicht krystallinischen, süssen Rückstand, wahrscheinlich eine Verbindung von Glycyrrhyzin mit kohlensaurem Kali; gefärbtes Glycyrrhizin liefert nur schwefelsaures Kali. — Auch mit Alkalien verbindet sich das Glycyrrhizin, man darf daher bei Abscheidung desselben mit einem Alkali aus der schwefelsauren Verbindung nicht mehr Alkali zusetzen, als gerade zu Sättigung der Säure nöthig ist. Doch ist ein geringer Alkaligehalt des so dargestellten Glycyrrhizins nicht zu vermeiden. Digerirt man Glycyrrhizin mit kohlensaurem Kali, kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Kalk, so wird allmählig die Kohlensäure ausgetrieben und eine Verbindung geht in Auflösung. Diese Verbindungen schmecken, wenn sie nicht Basis in Ueberschuss enthalten, rein süss, sind leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich, durch Kohlensäure nicht zersetzbar, nicht krystallisirbar. Dass es auch eine Verbindung des Glycyrrhizins mit Bleioxyd giebt, ist oben erwähnt worden. — Das Glycyrrhizin giebt bei Behandlung mit Salpetersäure keine Oxalsäure. Es ist der Weingährung nicht fähig. — Seine Zusammensetzung ist noch nicht untersucht*).

---

*) Von der Zusammensetzung des Süssholzes, unter welchen Namen man die Wurzeln von *Glycyrrhiza echinata* (Südrussland, Ungarn) und *Glycyrrhiza glabra* (Spanien, Südfrankreich, Italien) begreift, wird in der letzten Abtheilung die Rede sein; es ist officinell und verdankt seine Wirksamkeit hauptsächlich dem Gehalte an Glycyrrhizin. Das in der Ph. Bor. noch officinelle wässerige Extract desselben hat im wesentlichen dieselbe Zusammensetzung wie der käufliche *Succus liquiritiae* (namentlich nach seiner Reinigung). Dieser wird in Spanien und Süditalien bereitet durch Kochen des zerschnittnen Süssholzes mit Wasser, Auspressen und Abdampfen des Decocts in kupfernen Kesseln; er wird dann in zolldicke, 5—6'' lange Stangen geknetet und diese mit Lorbeerblättern umwickelt. Er ist schwarz, von glänzendem Bruche und dem bekannten Geschmacke, welcher nicht scharf sein darf. Auch soll er natürlich nicht angebrannt sein. Beimengung von Unreinigkeiten, Holzfasern, so wie ein Kupfergehalt sind bei der angeführten Bereitungsart nicht zu vermeiden. Man kann daher nicht verlangen, dass sich mehr, als etwa $\frac{2}{3}$ in Wasser auflösen sollen. In Alkohol ist $\frac{1}{5}$ löslich und diese Lösung schmeckt

6) Polypodit.

[Die Wurzel von *Polypodium vulgare* (Engelsüss) enthält einen süssen Stoff, welcher mit dem Glycyrrhizin darin übereinkommt, dass er seinen Geschmack erst im Schlunde recht entwickelt. Er ist jedoch in seinem Verhalten wesentlich verschieden. — Das wässerige Infusum der Wurzel wird

---

kratzend. Absichtliche Verfälschung mit Gummi, Stärkmehl (nach Thomson auch Pflaumenmuss) werden sich durch Auflösung leicht erkennen lassen. Der Lakritzensaft enthält, ausser dem Glycyrrhizin (welches nach Trommsdorff sich in zwei Varietäten vorfindet, von denen die eine in kaltem Alkohol unlöslich ist) noch gährungsfähigen Zucker, kratzend bittern Extractivstoff, etwas Stärkmehl, einige Salze und Antheile von Harz und Gerbstoff, welche mit in Auflösung gegangen sind. Die verschiedenen zufälligen und absichtlichen Verunreinigungen betragen circa 40 p. C. Von diesen ist er vor dem Gebrauche zu reinigen: *Succus liquiritiae depuratus.* Zu dieser Reinigung sind eine grosse Anzahl von Verfahrungsarten empfohlen worden. Nach der Ph. Bor. soll man den rohen Saft mit kaltem Wasser maceriren, bis nichts mehr aufgelöst wird. Die Lösung durch ein wollnes Tuch seihen, und bei gelindem, allmählig verstärktem Feuer abdampfen. Man erhält aber dabei nicht leicht eine klare Flüssigkeit; raucht man bis zur Pulverform ab, so löst sich nach Geiseler das Präparat nicht ganz klar auf; daher ist eine steife Extractconsistenz besser. Die verschiedenen empfohlenen Reinigungsmethoden von Voget, Wittstein, Bartels, Klingsick u. s. w. beziehen sich blos auf die Art und Weise, wie die Maceration des *Succ. liq.* mit kaltem Wasser ausgeführt wird; man wäscht nämlich denselben entweder auf einem feinem Haarsiebe, oder auf Weidenhorden, oder in einem Fasse, in welchem man ihn mit Stroh schichtet, aus — wobei allerdings die Unreinigkeiten auf dem Siebe und im Strohe zurückbleiben, aber auch, wie Geiseler bemerkt, sehr grosse, mit Verlust an Zeit und Brennmaterial abzurauchende Flüssigkeiten erhalten werden. Nach Geiseler thut man daher besser, den rohen *Succ. liq.* nur mit 3 Theilen Wasser anzurühren, mit 3mal so viel Wasser zu verdünnen, 24 Stunden absetzen zu lassen, worauf man die Hälfte klar abgiesse, dass Uebrige aber auf einen wollnen Spitzbeutel bringen kann, wo man das Durchlaufende immer wieder aufgiesst, bis es klar abläuft. — Das klare Wasser lässt etwa anwesendes Gummi und Stärkmehl zurück. Geiseler empfiehlt jedoch heisses Wasser dann, wenn es darauf ankommt, aus dem gereinigten Safte Stangen zu bilden, welche nur bei einigem Stärkmehlgehalte gut halten und austrocknen. Auch das gereinigte *Succ. liquir.* scheint noch Kupfer zu enthalten, obgleich Buchner j. behauptet, dass diess wegen der Unlöslichkeit der Verbindung des Glycyrrhizins mit Kupferoxyd bei vorsichtigem Verfahren nicht möglich sei. — Hieraus geht

von Säuren erst nach Verlauf einiger Stunden weiss gefällt, wobei die Süssigkeit verschwindet. Der Niederschlag wird an der Luft gelb und liefert bei Behandlung mit Alkalien einen rothen, nicht süssen, in Wasser löslichen Stoff. Der durch Schwefelsäure gefällte Aufguss wird durch Sättigung mit kohlensaurem Kalk und Filtration nicht süss, aber gelb, und setzte eine purpurrothe Substanz ab. — Fällt man den Aufguss mit Bleiessig, filtrirt, entfernt den Bleiüberschuss und verdampft die klare Flüssigkeit, so erhält man ein schwach gelbliches Extract von fader Süssigkeit. Durch Zersetzung des Niederschlags erhält man eine zusammenziehend schmeckende, Eisenoxydsalze grün färbende Substanz. — Desfosses will im Engelsüss Rohrzucker, Mannit und einen dem Sarcocollin ähnlichen Stoff gefunden haben, welcher bittersüss schmecken, sich in Wasser und Weingeist lösen, von Bleizucker gefällt und von Salpetersäure in Oxalsäure und gelben Bitterstoff verwandelt werden soll.].

7) Picroglycion.

[Mit diesem Namen belegte Pfaff das bittersüsse Extract der *stipit. Dulcamarae*. Nach Biltz lässt sich diese Substanz krystallisirt und solanin-

---

nun wohl hervor, dass es jedenfalls zweckmässiger sein würde, den käuflichen *Succus liquiritiae* und das durch Reinigung desselben hergestellte Produkt ganz aus den Officinen zu verbannen und an dessen Stelle ein vom Apotheker selbst aus käuflichem Süssholze darzustellendes *extractum Glycyrrhizae s. liquiritiae* zu setzen. Ein solches ist zwar schon officinell in der Ph. Bor, soll aber, wie das *extr. Absinth.*, *Gentian.*, *Fumar* u. s. w. mit heissem Wasser bereitet werden, während aus den Erfahrungen von Grassmann, Trommsdorff und andern genügend hervorgeht, dass nur bei Anwendung von kaltem Wasser ein von Stärkmehl, Harz u. s. w. hinreichend freies und preisswürdiges Produkt erhalten wird. Denn dass Glycyrrhizin ist allein das wesentliche. Zier hat auch bemerkt, dass ein so bereitetes Extract an Glycyrrhizin verhältnissmässig reicher ist, als der *Succus liquiritiae*. Ein Kupfergehalt kann bei Anwendung geeigneter Gefässe natürlich auch nicht vorkommen. Das weitere über Ausbeute u. s. w. sehe man in der letzten Abtheilung unter *rad. Glycyrrhizae*. — Die Anwendung des *Succ. liquiritiae* ist bekannt; man darf ihn, den angeführten Eigenschaften des Glycyrrhizins gemäss, nicht mit freien Säuren und Metallsalzen (selbst nicht Sublimat, welcher zu Calomel reducirt wird), nicht mit ätzenden und kohlensauren Alkalien zusammenbringen. Chlorwasser wird ebenfalls davon zersetzt. Neutralsalze der Alkalien und Erden, so wie alle Pflanzenstoffe vertragen sich dagegen mit ihm. — Von Präparaten ist nur die *Pasta liquiritiae* verhanden, von deren Zusammensetzung nichts erwähnt zu werden braucht, da sie ein sehr indifferentes Mittel ist.

Anm. des Uebers.

frei erhalten, wenn man das Wasserextract durch Alkohol auszieht, den Alkohol abdestillirt, den Rückstand in Wasser löst, die Lösung durch Bleiessig fällt, das vom Bleiüberschusse befreite Filtrat im Wasserbade abdampft, den Rückstand mit Essigäther behandelt und die blassgelbe Lösung freiwillig verdunsten lässt. Die kleinen Krystalle, welche sich absetzen, befreit man durch Pressen zwischen Löschpapier von der Mutterlauge. Sie sind sternförmig gruppirt, an der Luft unveränderlich, bittersüss, leicht schmelzbar und in stärkerer Hitze unter unangenehmen Geruche zersetzbar, ohne Rückstand verbrennlich, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigäther, schwerer in gewöhnlichem Aether; aus der wässerigen Lösung weder durch Metallsalze, noch durch Galläpfelinfusion fällbar.]

Anhang.

Ueber Extracte und deren Bereitung im Algemeinen, Extractabsatz u. s. w.

[Extractivstoff würde im weitesten Sinne alles heissen müssen, was sich aus einem Pflanzentheile durch Anwendung der beiden indifferenten Lösungsmittel, Wasser und Alkohol — Aether wird nur selten und da angewendet, wo es nur auf ölige und harzige Bestandtheile abgesehen ist — ausziehen lässt. Extract des Pflanzentheiles ist dann die Gesammtmasse der durch Verdunstung des Auszugs gewonnenen extractiven Stoffe. Die Extracte werden daher eine verschiedene Zusammensetzung haben nach der Natur des angewendeten Pflanzentheils und nach dem angewendeten Lösungsmittel. In praktischer Beziehung ist aber Bedingung, dass das Extract denjenigen Bestandtheil enthalten müsse, welchen man für den wirksamsten der Pflanze hält — oder welchen man wenigstens durch das Extract zu benutzen gedenkt. Die Chinaextracte enthalten z. B. gerade von den Alkaloiden nur wenig, dagegen den Gerbstoff u. s. w. Gehen wir die bereits beendigten Capitel durch, so zeigt sich, dass, abgesehen von der Mehrzahl der Alkaloide durch Wasser sowohl als Weingeist fast sämmtliche der genannten Stoffe, von denen die meisten als die wirksamsten der betreffenden Pflanzen angesehen werden, auszuziehen vermögen. Man wird ferner finden, dass die sogenanten extractiven Farbstoffe (siehe das folgende Capitel), unter denen man auch mehre sehr wirksame Stoffe zählt, ebenfalls in beiden Lösungsmitteln löslich sind. Von andern Pflanzenstoffen, die sich in den Extracten finden können, kommen auch in Betracht: Harze, ätherische Oele, pflanzensaure Salze, und von indifferenten Stoffen Gummi, Zucker, Stärkmehl, Schleim u. s. w. Von diesen sind die Harze und Oele an sich eigentlich nur in Weingeist beträchtlich löslich, während sich die andern, mit

Ausnahme des in beiden löslichen Zuckers und mancher Salze, nur in Wasser lösen. Es ist aber zu bemerken, dass auch Wasser, durch Vermittlung der andren Stoffe mehr oder weniger harzige und ölige Theile mit aufnimmt, wenn auch nicht in dem Grade, dass es anwendbar wäre, wo der wirksame Stoff harziger Natur ist. Dagegen wird der Weingeist von Gummi, Schleim und Stärkmehl (welches auch nur von heissem Wasser in beträchtlicher Menge ausgezogen wird) nur Spuren aufnehmen. Bedenkt man nun, dass diese Stoffe gerade nur die *Moles* vermehren, und dass die meisten der andern erwähnten Stoffe auch in Weingeist löslicher sind, als in Wasser, so ist im Allgemeinen der Meinung Buchner's beizupflichten, dass man die wirksamsten Extracte stets durch Weingeist erhalten werde — wobei man noch den Vortheil habe, durch kürzerer und bei niederer Temperatur zu bewirkende Abdampfung weniger zersetzend einzuwirken. Will man die harzigen und öligen Theile nicht, so kann man dann aus dem geistigen Extracte wieder ein wässeriges bereiten, in welchem man dann nur die in Wasser und Weingeist löslichen — die eigentlichen extractiven Stoffe hat.

Der Umstand nun, das jede Pflanze gewisse, in Weingeist und Wasser lösliche Bestandtheile enthält, der bittere oder bitterliche Geschmack der Mehrzahl dieser extractiven Stoffe und die gemeinschaftliche Eigenthümlichkeit aller Extracte, sich beim Abdampfen an der Luft und in der Wärme mehr oder minder zu färben und sich, einmal zur Trockne gebracht, in der Regel nicht ohne Hinterlassung eines dem Humin ähnlichen, scheinbar unter allen Umständen gleichen Rückstandes wieder aufzulösen, veranlasste die bereits durch das ganze letzte Capitel wiederlegte Annahme, dass ein allgemein verbreiteter, in Wasser und Weingeist löslicher, beim Abdampfen sich verdickender, in der Regel bitterer Stoff — von Vauquelin Extractivstoff *) genannt — existire, welcher sich an der Luft in jenen unlöslichen Körper durch Oxydation verändere — oxydirter Extractivstoff. Man hatte wohl dabei zunächst nur den bittern Extractivstoff im Sinn. Man sah aber bald ein, dass die abweichenden Eigenschaften vieler Extracte eine so allgemeine Ansicht nicht zuliessen und unterschied nun neben einem bitterem Extractivstoffe noch einen färbenden, gerbenden, süssen, gummigen, oder seifenartigen, kratzenden, scharfen, narkotischen, harzigen **). Indessen zeigt sich, dass auch diese Extractivstoffe

*) Boerhaave's *Materia hermapharodita*, Scheele's *Materia saponacea*. Anm. des Uebers.

**) Man hat indessen auch andre Eintheilungen gemacht, von denen meist dasselbe gilt; Braconnot unterschied die stickstoffhaltigen

immer nur Gemenge verschiedner Substanzen waren und dass die hervorstechenden Eigenschaften jedes Extracts, namentlich die therapeutischen, in der Regel von einem besonderen Principe abhingen, dessen Eigenschaften — namentlich Farbe, Krystallisirbarkeit und Löslichkeitsverhältnisse — aber durch die begleitenden Stoffe grösstentheils oder gänzlich verhüllt waren. Wir haben bisher die Mehrzahl dieser Principien, welche man in reiner oder wenigstens annähernd reiner Gestalt dargestellt hat, aufgezählt und beschrieben und werden auch in den folgenden Capiteln noch einige zu erwähnen Gelegenheit haben. — Ist demnach auch erwiesen, dass man die sogenannten Extractivstoffe als Gemenge anzusehen hat, so ist doch auch nicht zu übersehen, dass noch eine sehr grosse Anzahl derselben ihrem Wesen nach noch nicht genau untersucht ist, daher eine allgemeine Betrachtung der Hauptgruppen immer noch eine gewisse praktische Wichtigkeit behält. Wir werden daher das Wichtigste hierüber erwähnen müssen, ehe wir zu der Bereitung der Extracte übergehen können.

Allgemeine Eigenschaften der Extractivstoffe überhaupt lassen sich, ausser der Löslichkeit in Wasser und Weingeist, Unlöslichkeit in Aether, Unkrystallisirbarkeit (in dem hier zu betrachtenden unreinen Zustande nämlich), Nichtflüchtigkeit und endlich jener Veränderung durch das Abdampfen nicht angeben, und auch von diesen greifen manche nicht durch. Selbst die Bildung jenes unlöslichen sogenannten oxydirten Extractivstoffs ist keineswegs ein Attribut der Extractivstoffe im Allgemeinen, denn wir haben gesehen, dass viele der reinen Principien eine solche Veränderung nicht erleiden. Am meisten ist indessen dieser Veränderung der in den wässerigen Extracten so allgemein vorkommende Gerbstoff und wie es scheint, auch die ganze Classe der bittern Extractivstoffe ausgesetzt; es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Stoffe im Stande sind auch andre gleichzeitig anwesende, wenn sie gleich für sich einer solchen Veränderung nicht fähig sein sollten, mit in den Process hineinzuziehen. Auch Zucker und Gummi können, wie wir sehen werden, unter gewissen Bedingungen Theil an dieser Humusbildung nehmen — denn dem Humin (man vergl. dieses u. Gerbstoff) ist diese Substanz, von Berzelius Extractabsatz (*Apothema*) genannt, am ähnlichsten. Auf einer Oxydation beruht ihre Erzeugung nicht (?), denn es wird zwar beim Abdampfen einer Extractlösung, während sie braun wird, nach Saussure Sauerstoff absorbirt, aber dafür gleichviel Kohlensäure entwickelt. Durch öftere Wiederauflösung und Abdampfung ist man im Stande die meisten wässerigen Pflanzenextracte fast ganz, bis auf

---

Extracte von den andern — dagegen ist seine Abtheilung der oxygenirten Extracte sehr unbestimmt und nicht haltbar.

Anm. des Uebers.

Reste von Zucker, Gummi und Salzen in Apothem überzuführen. Chlor befördert die Bildung des Apothems ungemein. Das Apothem hat im Allgemeinen folgende Eigenschaften: Es löst sich etwas in Wasser mit gelber bis rother Farbe, besser in Alkohol, angeblich kochendem, am besten in kohlensauren und ätzenden Alkalien. Aus den dunkelbraunen alkalischen Lösungen wird es durch Säuren gefällt, reisst aber dabei Säure mit nieder und röthet dann Lackmus. Wenn sich das Apothem in einer Flüssigkeit bildet, welche Gerbstoff oder eine andere freie Säure enthält, so verbindet es sich mit einem unzersetzten Antheil derselben und behält dann natürlich die Reaction derselben zum Theil bei, so namentlich die Absätze gerbstoffhaltiger Flüssigkeiten. Auch die Färbung des Extractabsatzes ist verschieden, gelb, roth, braun. Gehen wir nun die einzelnen Classen der Extractivstoffe durch, so ergiebt sich folgendes: 1) Gerbender od. adstringirender Extractivstoff ist nichts als eine der verschiedenen Gerbstoffarten in unreiner Gestalt, in welchen die allgemeinen Eigenschaften des Gerbstoffs vorwalten, aber hier und da durch die begleitenden Stoffe modificirt sind. Die von Runge dargestellten sogenannten Gerbsalze sind weiter nichts, als durch Aether oder Aetherweingeist in einer Art von Verdrängungsapparat unter erhöhtem Drucke bereitete Extracte gerbstoffhaltiger Pflanzen — welche sich dem reinen Gerbstoff mehr oder weniger nähern. Doch sind davon die in Wasser unlöslichen, sogenannten Gerbsalze zweiter Classe auszunehmen, welche nur harziger Natur sind. Runge stellte solche Gerbsalze dar aus Galläpfeln, Eichenbast, den Blättern von *Arbutus uva ursi*, dem Rhabarber, Catechu, Kino u. s w. Hieher gehört auch der sogenannte Eisen grau fällende Gerbstoff der Früchte von *Syringa vulgaris* und mehrere in ihren Eigenschaften etwas abweichende Gerbsäuren z. B. der mit Magnesia grün werdende Gerbstoff der Pappelrinde. 2) Färbender Extractivstoff, oder nach Gmelin richtiger extractive Farbstoff, ist ein Extract, in welchem einer der im folgenden Capitel zu erörternden, in Wasser und Weingeist löslichen Farbstoffe vorherrscht. Die allgemeinen Eigenschaften dieser Farbstoffe werden später angegeben werden. Frei von Farbstoff ist übrigens kein Extract. 3) Harziger Extractivstoff ist im Allgemeinen der nur in Weingeist, nicht in Wasser lösliche, in welchem daher nothwendig die Harze oder harzigen Farbstoffe vorherrschen; man wird die meisten der hierher gehörigen Stoffe unter den Harzen, namentlich den sogenannten Weichharzen und den harzigen Farbstoffen wiederfinden. Indessen hat man auch die meisten der fixen, scharfen Extractivstoffe mit hierher gerechnet. Das geistige Chinaextract wurde vorzugsweise harziger Extractivstoff genannt, ob es gleich seine Eigenschaft am wenigsten den harzigen Theilen verdankt. Die ganze Abtheilung ist eine unbestimmte, nur nach den allgemeinsten Eigenschaften der Harze entworfene. Uebrigens

ist hier zu wiederholen, dass auch wässerige Extracte, namentlich heiss bereitete, oft nicht ganz frei von Harz sind. 4) Süsser Extractivstoff. Bei diesem ist nur der Geschmack das Kriterium, in ihm herrscht entweder eigentlicher Zucker, oder einer der vorhin erwähnten süssen Stoffe vor — er ist im Allgemeinen in Wasser leicht löslich. 5) Unter den Namen gummiger, kratzender, seifenartiger Extractivstoff vereinigte man die Substanzen, deren Lösung beim Schütteln seifenartig schäumte, in welchen also Saponin, Sènegin, Smilacin oder einer dieser verwandten Stoffe vorherrscht. Die Eigenschaften brauchen wir hier nicht zu wiederholen. 6) Narkotische und scharfe, im Allgemeinen giftige Extractivstoffe haben das Gemeinschaftliche, dass sie von Weingeist noch besser, als von Wasser ausgezogen werden, giftig wirken und in Hinsicht ihrer Wirkungen sehr leicht zerstörbar sind, namentlich durch Hitze, Alkalien u. s. w. Man ist aber im Allgemeinen noch sehr im Dunkeln über diese Extracte. Was die narkotischen betrifft, so sind in mehrern die bereits beschriebnen Atropin- und Conin-ähnlichen Alkaloide entdeckt worden und es ist nicht unwahrscheinlich, dass nach mehrere der bereits in unreiner Gestalt beschriebenen und der noch gar nicht untersuchten narkotischen Extracte ein mehr oder weniger flüchtiges, leicht zersetzbares Alkaloid enthalten. Fast ganz unbekannt sind die sogenannten flüchtigen, scharfen Stoffe, welche in manchem scharfen Extracte vorkommen und die Eigenschaften haben, sich an der Luft bald zu verflüchtigen oder zu zersetzen, kurz ihre Wirksamkeit zu verlieren; sie sind deshalb überhaupt nicht für die Extractform geeignet und schliessen sich mehr dem ätherischen Senföle und dessen Schärfe an. Wir werden sie daher dort mit berücksichtigen. Scharfe und purgirend wirkende Extractivstoffe sind theils unter den schon aufgezählten (Cathartin, Arthanitin u. s. w), theils unter den extractiven Farbstoffen (Plumbagin, Rhein u. s. w.), theils endlich unter den Harzen zu finden — ähnliches gilt von den emetischen, welche auch unter den Alkaloiden ihre Repräsentanten zählen. Die purgirende Eigenschaft ist also keineswegs einer bestimmten Classe von Stoffen eigenthümlich. 7) Bittrer Extractivstoff. Dieser ist der am meisten verbreitete, auch im engern Sinne oft ausschliesslich Extractivstoff genannte. Man muss wohl Alle solche neutrale Stoffe rechnen, welche auch in reinster Gestalt bitter schmecken — während Manche der Stoffe aus den frühern Abtheilungen in reinster Gestalt geschmacklos sind.

Die mitgetheilten Angaben über Quassit, Columbin, Daphnin, Absynthin u. s. w. lassen vermuthen, dass es in ihren Eigenschaften sehr verschiedene Bitterstoffe gebe, von denen wir nur den bei Weitem geringeren Theil kennen, denn ausser den oben angeführten, welche sich der Reinheit etwas mehr nähern, oder besondere Eigenthümlichkeiten zeigen, hat man aus

einer unzähligen Menge bittrer Pflanzentheile, namentlich Wurzeln und Rinden Extracte dargestellt *), welche möglicherweise eigenthümliche Bitterstoffe enthalten. Sieht man nun von dem oft in diesen bittern Extracten zugleich anwesenden Gerbstoffe ab, so lässt sich nicht verkennen, dass die rein bittern Extractivstoffe eine im Allgemeinen ziemlich gut characterisirte Gruppe bilden, von der sich etwa folgende allgemeine Eigenschaften angeben lassen: Darstellbar durch Ausziehung mit Wasser oder Weingeist und Behandlung des erhaltenen Extracts *resp.* mit Weingeist oder Wasser, bitter, ohne adstringirenden oder scharfen Nebengeschmack, an sich geruchlos, schwerer als Wasser, in der Hitze erweichend oder schmelzend, nicht flüchtig, neutral, stickstofffrei, an der Luft in der Regel zerfliesslich (was wahrscheinlich in den meisten Fällen von beigemengtem essigsaurem Kali herrührt); löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, an der Luft und durch Chlor in Extractabsatz übergehend, durch Salpetersäure in Oxalsäure und Pikrinsalpetersäure zersetzbar; aus der wässerigen Lösung weder durch essigsaures Blei, noch durch Gerbsäure fällbar. Letztere beiden Kennzeichen scheinen nicht ohne Ausnahme zu gelten. Indessen ist die Fällbarkeit des Quassits vielleicht gerade ein Beweis mehr für die basische Natur desselben und bei den durch Bleizucker oder Bleiessig fällbaren Bitterstoffen, unter denen sich keiner der rein dargestellten befindet, würde dann noch die Frage sein, ob nicht durch Harz, Farbstoff u. s w. ein störender Einfluss geübt wird. — Was das Verhalten zu Basen und Säuren angeht, so scheinen hiernach diese Bitterstoffe in die drei Gruppen zu zerfallen, welche wir bereits beschrieben haben.

Diese chemischen Betrachtungen kommen bei Bereitung der officinellen Extracte, unter welche man auch die Infuse, Decocte und Tincturen, welche nichts als Extractlösungen sind, rechnen kann, zwar nicht insofern in Betracht, als hier verlangt wird den wirksamen Stoff zu isoliren, aber doch insofern, als man sich desjenigen Vehikels bedienen muss, welches das wirksame Princip am vollständigsten auszieht und als man bei der zu befolgenden Methode darauf zu sehen hat, dass sich dieser Stoff möglichst wenig verändere. Ausserdem sind aber in praktischer Hinsicht noch drei andre Punkte zu berücksichtigen: Gleichförmigkeit des Resultats, Ersparung an Zeit und Ersparung an Material (Substanz, Flüssigkeit, Brennmaterial), mit andern Worten an Geld — so weit diess unbeschadet der andern Rücksichten geschehen kann. Was nun zunächst das anzuwendende Vehikel anlangt, so hat wie gesagt, Buchner ganz richtig bemerkt, dass in allen Fällen, wo die wirksame Substanz in Wasser und Weingeist gleich gut,

*) Alle diese Extracte sollen in der letzten Abtheilung bei den betreffenden Pflanzen aufgeführt werden. Anmerk. d. Uebers.

oder in letzterem besser löslich ist, jedenfalls ein concentrirteres und der Veränderung beim Abrauchen weniger ausgesetztes Extract durch Anwendung von Weingeist erhalten werde. Diess ist denn auch in neuerer Zeit nicht nur für die wirksameren Extracte, worunter namentlich die narkotischen und scharfen gehören, fast allgemein eingeführt worden. Nur in Bezug auf die Stärke des anzuwendenden Weingeistes findet noch ein Unterschied zwischen mehrern dieser Extracte Statt. — Für die rein bitteren Extracte und einige ähnliche, weniger wirksame, so wie endlich für Solche, wo ein Eingehen von Harz vermieden werden soll (was freilich eben so gut durch Wiederauflösung des geistigen Extracts in Wasser geschehen würde) ist Wasser noch immer das allgemeine übliche Extractionsmittel. Das anzuwendende Wasser sollte wegen der Empfindlichkeit mancher wirksamen Stoffe gegen Kalksalze eigentlich stets destillirtes oder Regenwasser sein. Die anzuwendende Temperatur hängt allerdings sehr von der Natur des auszuziehenden Stoffes ab, im Allgemeinen aber ist zu bemerken, dass man nie Hitze anwenden sollte, wo man bei gewöhnlicher Temperatur, selbst auf Kosten der Zeit zum Ziele gelangen kann. Bei den narkotischen und aromatischen Extracten wird zwar eine unnöthige Erhöhung der Temperatur allgemein vermieden, nicht so bei den andern, wo man noch nicht allgemein genug von dem nachtheiligen Auskochen zurückgekommen ist. Mit Ausnahme der Extracte mehrer Hölzer und Rinden, deren feste Textur aber selbst mehrmaliges Auskochen unvermeidlich macht, reicht es vollkommen hin, die Substanzen nur mit heissem Wasser anzurühren, einige Zeit stehen zu lassen und dann die Flüssigkeit abzupressen. Wo man endlich überzeugt sein kann, dass der Zweck bereits in der Kälte erreicht wird, sollte man stets in der Kälte arbeiten — indessen sind es nur einige wenige unsrer officinellen Extracte, bei denen Anwendung kalten Wassers, dessen Wirkung man dann durch anhaltendes Maceriren erhöht, vorgeschrieben ist. Je mehr es sich darum handelt, aromatische oder andre flüchtige Theile im Extracte zu conserviren, desto mehr ist die Wärme zu vermeiden. Wo aber eine Erhitzung während der Extraction nicht zu vermeiden ist, da sind wenigstens alle zu Gebote stehenden Mittel anzuwenden, um die Hitze gleichförmig zu machen und sich gegen eine zu bedeutende Erhöhung der Temperatur vollständig zu sichern; die Dampfapparate sind hier an ihrem Platze. — Aether wird jetzt nur für ein einziges Extract — das *extr. Filicis* *) — angewendet; er ist auch nur für harzige, ölige und fette Theile passend, da sich gerade die extractiven Stoffe meist nicht in ihm auflösen. Bei Bereitung von Tincturen kommt er häufiger vor und dort werden auch hier

*) In der Ph. Sax. hat man auch ein *extr. Cinae aethereum.*
Anm. d. Uebers.

und da noch Säuren und Alkalien zu Extraction wirksamer Stoffe verwendet, worauf wir weiter unten zurückkommen werden. — Die einfachsten und wirksamsten Extracte — eigentlich nicht Extracte zu nennen, sind die, welche man durch Auspressung des Saftes der zerquetschten frischen Pflanzentheile, Erhitzung des Saftes auf 70°, wobei Eiweiss mit einem Theil des Farbstoffs und Chlorophylls und andern Unreinigkeiten gerinnt und somit dem abgesetzten, gewöhnlich grün gefärbten Stärkmehl (*Fecula*) abfiltrirt werden kann, worauf man dann die klare Flüssigkeit abdampft, erhält.

Ein zweiter Punkt von Wichtigkeit ist nun, nachdem man über die Wahl des Vehikels entschieden ist, möglichst wenig von diesem zu Erschöpfung der Substanz zu verbrauchen; einmal um die Länge der Abdampfung nicht ohne Noth zu vermehren, dann aber auch, um Zeit und Kosten zu ersparen. Dazu kommt noch, dass der oben erwähnte Fall der Auflösung von Stoffen, die an sich in dem gewählten Vehikel nicht löslich sind, durch Hülfe anderer um so vollständiger eintritt, je concentrirter die Flüssigkeiten sind — was freilich auch in gewissen Fällen nachtheilig werden könnte, wo es sich um Vermeidung gewisser Bestandtheile handelte. Diese höchste Concentration der Auszüge zu erreichen, ist nun aber der Gegenstand einer Menge von Apparaten und Methoden geworden, welche alle hier aufzuzählen nicht der Ort ist. Am wichtigsten sind unstreitig diejenigen, welche sich darauf gründen, dass eine Flüssigkeit unter erhöhtem Drucke weit mehr von einer gegebnen Substanz lösen kann, als unter gewöhnlichem Luftdrucke. Einen solchen erhöhten Druck kann man nun entweder dadurch erreichen, dass man eine hohe Flüssigkeitssäule einwirken lässt — wie in der Real'schen Presse; oder dadurch, dass man unter der auszuziehenden Substanz entweder mittels einer Pumpe oder durch Einführung und schnelle Condensation von Dämpfen u. s. w. einen luftverdünnten Raum erzeugt — wie in Romershausen's Presse. Auf diese beiden Modificationen lassen sich die meisten Extractionsapparate zurückführen, von denen doch jetzt in den meisten Officinen der eine oder der andere vorhanden ist. Die Brauchbarkeit der Real'schen Presse ist längst erwiesen. Indessen hat man diesen Apparaten im Allgemeinen nicht mit Unrecht den Vorwurf schwierigerer Behandlung und unvollständiger Zuverlässigkeit gemacht, und die gewöhnlichere Methode — die auf irgend eine Weise von möglichst wenig Auflösungsmittel durchdrungenen, wo nöthig mit Hülfe der Dämpfe erweichten Pflanzenstoffe in der gewöhnlichen Schraubenpresse abzupressen — immer noch für die allgemein anwendbarste, namentlich im Grossen, gehalten. Diese Meinung erhält dadurch ein grösseres Gewicht, dass man sich eigentlich nie erlauben sollte, bei officinellen Extracten von der vorgeschriebenen Bereitungsweise, und wenn sie ein notorisch unwirksames Präparat liefern sollte, abzuweichen, weil sich damit auch die ganze Constitution und Wirksamkeit

des Extracts ändern muss. So wird es namentlich nicht passend sein, solche Extracte, welche absichtlich nur durch kalte Maceration bereitet werden sollen, unter erhöhtem Drucke zu bereiten, wo die Auflösungskraft des kalten Wassers bedeutend gesteigert werden würde. — Eine für sehr wirksame Extracte passende, aber freilich nur auf frische Kräuter anwendbare Methode ist die — den Saft der Pflanze vorher abzupressen, durch Aufkochen zu klären, abzudampfen und dann die abgepressten Kräuter allein, *inclusive* des gebildeten und vom Safte getrennten Coagulums, mit Weingeist in verschlossenen Gefässen auszuziehen, worauf man den Auszug mit dem ausgepressten Safte vereinigt und vereint abdampft. Diese Methode ist auch jetzt in mehrern Pharmakopöen für die kräftigsten narkotischen Extracte eingeführt — wird aber leider in allen den Fällen, wo die frische Substanz in der Nähe des Apothekers nicht zu haben ist, umgangen und durch Extracte der gut getrockneten Substanz ersetzt werden müssen. — Eine im Wesentlichen auf die Principien der Real'schen Presse gegründete, neuerdings in Frankreich sehr in Aufnahme gekommene Methode, deren ausgezeichnete Brauchbarkeit zu vielen Arbeiten, namentlich in Kleinen, anerkannt ist und welche sich durch die Einfachheit der Apparate, die Leichtigkeit der Ausführung und namentlich die in den geeigneten Fällen vollständigste Erreichung der grössten Erschöpfung mit der wenigsten Flüssigkeit auszeichnet, ist die sogenannte Verdrängungsmethode, *methode de déplacement.* In ihrer einfachsten Form besteht diese Methode darin, dass man einen Trichter mit etwas Baumwolle verstopft, dann mit der gröblich gepulverten Substanz, die man mässig fest eindrückt, anfüllt, oben eine siebartig durchlöcherte Platte oder etwas Aehnliches auflegt und nun das Vehikel aufgiesst und mit dem Aufgiessen in dem Maasse fortfährt, als unten concentrirte Tinctur abläuft. Der Apparat lässt sich mannigfach abändern — man kann ihn mit einer erhöhter Flüssigkeitssäule, mit einem luftverdünnten Raume unterhalb u. s. w. verbinden — dadurch wird sich nur der Grad des Druckes, aber nicht das Wesentliche — die Filtration des Vehikels durch die auszuziehende Substanz unter einem etwas erhöhten Drucke — ändern. Man hat sich allgemein überzeugt, dass ein sehr bedeutender Druck zu Erreichung des Zweckes gar nicht nöthig ist, sondern die einfachste Form des Apparats hinreicht. Man hat nun bei Ausführung dieser Methode bemerkt, dass die aufgegossene Flüssigkeit gleichmässig in parallelen Schichten herabzusinken scheint, so, dass sich die nachfolgenden nicht mit den ersten vermengen. Die Folge davon ist, dass jedes Theilchen Substanz successiv mit ganz ungesättigten Theilen des Vehikels zusammenkommt, was nothwendigerweise einen grössern Effect haben muss, als wenn die ganze Masse der Substanz gewissermassen gleichzeitig mit der ganzen Flüssigkeit in Berührung kommt. Dieses Verdrängen jeder vorhergehenden Flüssigkeitsschicht

durch die nachfolgende geht aber so weit, dass man auch eine zweite heterogene Flüssigkeit oben aufgiessen und dadurch die noch in der Substanz eingeschlossene Auflösung austreiben kann*); so pflegt man nach einer Extraction mit Alkohol die letzten zurückgehaltenen Antheile der Tinctur durch Wasser zu verdrängen; die Vortheile hiervon sind einleuchtend — so wie die leichte Anwendbarkeit der Methode unter allen Verhältnissen nicht bezweifelt werden kann. Ganz vorzüglich geeignet ist sie für Bereitung alkoholischer und aetherischer Tincturen, da sie sehr leicht eine Sicherung gegen Verlust durch Verdampfung gestattet; aber auch für die meisten Extracte (auch wässerige) hat man sie ergiebiger gefunden, als die älteren Methoden. Indessen ist im Allgemeinen dabei Folgendes zu berücksichtigen: Man darf die anzuwendenden Substanzen nicht fein pulverisiren, auch nicht zu fest eindrücken, um so weniger, je mehr die zu behandelnde Substanz aufzuquellen pflegt; es ist gut das auszuziehende Pulver vorher mit einem Theile der Flüssigkeit anzufeuchten; vorgängige Maceration ist dagegen in den meisten Fällen überflüssig, oft schädlich, nützlich nur dann, wenn die Substanz so aufzuquellen pflegt, dass sie für die Methode ganz ungeeignet sein würde, indem sie der Flüssigkeit den Durchgang verstopft oder wenigstens zu Bildung einzelner Kanäle Gelegenheit giebt, durch welche die Flüssigkeit ohne Erfolg abläuft. Tincturen, welche mehr Auflösungen, als wirkliche Auszüge darstellen (z. B. *tinct. Guaj., Myrrh.* u. s. w.) eignen sich nicht für diese Methode. Am geeignetsten ist sie für narkotische und aromatisch-harzige Extracte — überhaupt weingeistige. Es muss aber hier bemerkt werden, dass nach dieser Methode bereitete Extracte in der Regel wirksamer ausfallen müssen, als die auf gewöhnliche Art dargestellten.

Drittens hat man die in möglichst concentrirter Gestalt erhaltnen Auszüge, nachdem sie durch Absetzen und Coliren ganz geklärt sind, mit möglichster Schonung abzudampfen. Es ist daher nur bei verdünnten Flüssigkeiten von Anfange herein der Beschleunigung wegen Abdampfung über freiem Feuer zweckmässig, dann aber kann nur im Wasserbade oder noch besser mit Hülfe des Dampfapparates die weitere Verdampfung Statt finden, wenn anders keine Verluste durch Anbrennen u. s. w. entstehen sollen. Dass übrigens Apparate, in welchen eine Verdampfung in luftverdünntem Raume, also bei einer weit unter dem eigentlichen Siedpunkte liegenden Temperatur und obenein in einer sauerstoffarmen Atmosphäre Statt findet, die zweckmässigsten sein würden, wenn sie sich überall ohne Schwierigkeit

*) Hierauf beruht die Darstellung des Gerbstoffs durch Behandlung des mit Wasser angefeuchteten Galläpfelpulvers mit Aether — der Aether wirkt hier nicht lösend, er treibt nur die wässerige Gerbstofflösung aus. Anm. d. Uebers.

und namentlich auch für kleinere Arbeiten anwenden liessen, versteht sich von selbst. Solche Apparate giebt es viele, welche man namentlich dem Aufschwunge der Zuckerfabrikation zu danken hat; für unsern Zweck ist der von Barr der passendste. Man treibt übrigens die Abdampfung verschieden weit; in dieser Beziehung lassen sich vier Grade annehmen: 1) Honigdicke, welche nur bei den sogenannten *Mellagines* vorkommt und eigentlich nicht zweckmässig ist, da sich solche flüssige Extracte nicht unzersetzt halten. 2) Eigentliche Extractconsistenz, die üblichste; 3) Pillenconsistenz, auch häufig vorkommend; 4) staubige Trockne; diese Form ist sehr selten (z. B. beim *Succ. liquir. depur.*), und die meisten Extracte sind ohne Zersetzung gar nicht fähig sie anzunehmen — dagegen halten sich die, welche sie einmal erlangt haben, am Besten unverändert. Ueberhaupt nimmt die Haltbarkeit mit der Consistenz zu und wo sich daher die Abdampfung unbeschadet der Wirksamkeit weit genug treiben lässt, muss man es thun. Um die Consistenz zu erkennen ist es nöthig eine Probe des heissen Extracts auf kaltes Metall fallen zu lassen; bei einiger Uebung wird indessen schon das Verhalten der Masse beim Umrühren mit dem Spatel den nöthigen Anhalt geben.

Ein gutes Extract soll im Allgemeinen durchaus nichts Brenzliches haben, sondern Geruch und Geschmack der Pflanze im concentrirtesten Grade besitzen, es soll sich in dem Vehikel, mit welchem es bereitet war, vollständig und möglichst klar lösen, soll nicht zu dunkel gefärbt, von der gehörigen Consistenz, frei von metallischen Beimengungen, namentlich Kupfer und Eisen (zur Bereitung sollten nur Zinngefässe oder nicht metallene angewendet werden), und insbesondere von stets gleichförmiger Beschaffenheit sein. Diese letztere Bedingung kann nur erreicht werden durch stete Befolgung derselben Vorschrift und durch Anwendung der Substanz in stets gleichem Zustande — sie ist bei den wirksameren Extracten namentlich von Wichtigkeit. — Je weniger consistent die Extracte und je flüchtiger ihre wirksamen Bestandtheile, desto schneller zersetzen sie sich natürlich und desto eher müssen sie erneuert werden, doch hängt dabei sehr viel von der Art der Bereitung und Aufbewahrung ab. Untaugliche Extracte sind nicht mehr ganz auflöslich, zeigen nicht mehr den gehörigen Geruch und Geschmack, sind wohl gar missfarbig und schimmlich, welches letztere namentlich an feuchten Orten sehr häufig geschieht. Die Aufbewahrung sollte eigentlich in luftdicht verschlossenen Gefässen geschehen. — So viel im Allgemeinen über die Extracte. Die für jede einzelne Pflanzensubstanz geeignetste Form, die hauptsächlichen Erfahrungen über Ausbeute u. s. w. können nicht hier, sondern erst in der letzten Abtheilung bei den einzelnen Pflanzen angegeben werden. Mit Weglassung des auf die Abdampfung Bezüglichen gilt im Allgemeinen das hier Gesagte auch für die flüssigen

Formen; die Form des Decocts ist nur auf rein bittere oder gerbstoffhaltige, schleimige, stärkmehlreiche Substanzen anwendbar, während man flüchtige, aromatische, scharfe, narkotische Stoffe ungeschmälert nur durch Infusion und zwar gewiss oft am zweckmässigsten durch die so sehr vernachlässigte, aber mit Anwendung der Verdrängungsmethode sehr leicht ausführbare kalte Infusion gewinnt. Weder Infusionen noch Decocte pflegt man übrigens vorräthig zu halten, aus leicht begreiflichen Gründen. Die geistigen und ätherischen Auszüge nennt man Tincturen; die Verhältnisse zwischen Substanz und Lösungsmittel sind sehr verschieden; man bereitet sie in der Kälte oder durch Digestion bei gelinder Wärme, Auspressen und Filtriren; bei Anwendung von Aether (welche in nur wenigen Fällen geschieht) ist durch geeignete Vorrichtungen der Verlust durch Verdampfung zu vermeiden. In seltnen Fällen wendet man kohlensaures Kali zur Ausziehung an (*tinct. Rhei* und *Scillae kalina*); in nur einem Schwefelsäure (*tinct. Rosar. acidula*). So wie man übrigens dem *extractum ferri pomatum* mit Unrecht den Namen Extract beigelegt hat, so nennt man auch viele Mittel Tinctur, welche eigentlich nicht hierher gehören.

In wie fern Extracte, Decocte, Tincturen u.s. w. wirksamer sind als die Pflanzensubstanzen selbst, und inwiefern sie bei praktischer Anwendung vor diesen den Vorzug verdienen, ist im Einzelnen noch keineswegs durch allseitige Uebereinstimmung entschieden, da offenbar auch ein Theil der Wirkung gerade auf dem Complex der Bestandtheile, wie er gegeben ist, beruht und man die Wirkung einer Pflanze nicht gradehin der Summe der Wirkungen ihrer einzelnen Bestandtheile gleichsetzen kann, — eine Betrachtung, welche auch geeignet ist, das Unpassende unnöthiger Abänderungen in der Bereitungsweise gewisser Mittel zu zeigen; denn man wird durch sie vielleicht ein chemisch reineres, aber oft therapeutisch ganz andres Mittel bekommen. Im Allgemeinen haben indessen doch diese Formen den Vortheil der leichteren Assimilirbarkeit und grösseren Freiheit von unwirksamen nur einhüllenden Stoffen, so wie auch die Wirkung mit geringerer Masse erreicht werden kann.

Es bleibt nur noch übrig, kurz anzuführen, wie sich die Extracte nach den positiven Vorschriften der Ph. Bor. und Saxon., welche hier im wesentlichen übereinstimmen, gestalten. Nach diesen Pharmakopöen hat man folgende Classen von Extracten *).

1) *Extracta e succis recens expressis parata, Succi inspissati*, a) mit Anwendung von Alkohol im Allgemeinen so bereitet, dass man die frischen Kräuter mit etwas Wasser auspresst, den ausgepressten Saft einmal

*) Abweichungen im Einzelnen können natürlich nicht alle erwähnt werden. Anm. d Uebers.

aufwallen lässt, vom Coagulum absondert, zur Honigdicke eindampft, das abgepresste Kraut sammt dem abgeschiednen Coagulo mit der doppelten Menge höchst rectif. Weingeistes 24 Stunden digerirt, auspresst, die Flüssigkeit zur Hälfte abdestillirt, dann dem eingedickten Saft vermengt und vereint zur Pillenconsistenz bringt. Man behandelt so die *herba Aconiti*, *Belladonnae*, *Calendulae*, *Chelidonii*, *Cicutae*, *Conii*, *Digitalis*, *Graticlae*, *Hyoscyami*, *Lactucae virosae*, *Pulsatillae*, *Stramonii* und die Weinreben. Diese Extracte sind im Allgemeinen grün von dem beigemischten Chlorophyll und es wird als Kennzeichen sorgfältiger Bereitung angesehen, wenn sie eine schöne Farbe haben, ob es gleich vielleicht zweckmässiger wäre, das unwirksame Chlorophyll abzuscheiden. Sie sind in Wasser nie klar auflöslich, haben Geschmack und auch meist Geruch der angewendeten Vegetabilien in hohem Grade, müssen aber, wegen der leichten Zersetzbarkeit der wirksamen Stoffe vorsichtig aufbewahrt und überhaupt, namentlich beim Abdampfen, mit der grössten Sorgfalt behandelt werden. Dennoch wird häufig über ihre geringe Gleichförmigkeit geklagt. Dieses kann, ausser Fehlern in der Bereitungsweise auch daran liegen, dass man keine frischen, oder durch Gährung verdorbene, oder zu unrechter Zeit gesammelte und namentlich zum Theil schon gelb gewordne Blätter anwendete, welche Umstände theils auf die Wirksamkeit, theils wegen Veränderung des Chlorophylls nur auf die Farbe Einfluss haben. Unter den mannichfachen Vorschlägen, welche dahin gehen, die nach obiger Methode durch das in dem ausgepressten Kraute zurückgehaltne Wasser erschwerte Ausziehung mit Weingeist zu erleichtern, und welche hier nicht speciell aufgeführt werden können, ist wohl der zweckmässigste, die Verdrängungsmethode hier in Anwendung zu ziehen. — Eine Unbequemlichkeit der obigen Vorschrift liegt darin, dass nicht überall alle jene frischen Kräuter zu haben sind, und dass man mit frischen Kräutern natürlich nur einmal des Jahres arbeiten kann. Man muss also entweder zu Beziehung der fertigen Extracte oder zu Anwendung der getrockneten Kräuter seine Zuflucht nehmen und es scheint wohl begründet, dass man durch Behandlung sorgfältig getrockneter Kräuter nach der folgenden Methode ganz gute und wirksame Extracte erhält. — Die nach dieser verbesserten Methode erhaltnen narkotischen Extracte unterscheiden sich von den älteren wesentlich dadurch, dass sie kein Eiweiss und Stärkmehl enthalten und dadurch haltbarer, nicht so geeignet zum Schimmeln und zur Bildung von Ammoniaksalzen sind.

b) Ohne Alkohol. Hierher gehört das *extr. Juglandis nucum*, durch blosse Abdampfung des mit etwas Wasser ausgepressten und colirten Saftes zur Pillenconsistenz bereitet, und die beiden *mellagines* oder *extracta liquida* (*Graminis* und *Taraxaci*), welche einen durch Wasser verdünnten, durch Aufkochen und Coliren geklärten und zur Honigconsistenz abge-

rauchten, ausgepressten Pflanzensaft darstellen. Nur die letzteren können sich klar in Wasser auflösen; sie sind dem Verderben leicht unterworfen und leicht durch Verdünnung der später zu erwähnenden festeren Extracte zu ersetzen. Das Wallnussextract giebt natürlich eine trübe Lösung mit Wasser.

2) *Extracta spirituosa.* Die Mehrzahl dieser Extracte wird so bereitet, dass man 1 Theil der getrockneten Substanz mit 5 Theilen rectificirten Weingeist (nach der *Pharm. Sax.* mit 1½ Theilen *Spir. vin. rectif.* und 9 Theilen Wasser) 1½ Tag digerirt, filtrirt, auspresst, den Rückstand mit 10 Theilen Wasser anrührt, 2 Tage macerirren lässt, ebenfalls abpresst, die wässrige Flüssigkeit mit höchst rectificirtem Weingeist versetzt, bis sie sich nicht mehr trübt, absetzen lässt, decantirt, filtrirt, die klaren Flüssigkeiten vereinigt, den Alkohol abdestillirt und den Rückstand zur Extractconsistenz bringt. So behandelt man namentlich *herb. Aconiti*, *Belladonnae*, *rad. Angelicae*, *Arnicae*, *Calami*, *Columbo*, *Helenii*, *Hellebori nigri*, *Levistici*, *Pimpinellae*, *Senegae*, die Pomeranzenschalen, Coloquinten und die Chinarinde (*extr. Chinae spirit.*). Alle diese Extracte sind im Allgemeinen braun und in Wasser nicht klar auflöslich. — Das *extr. Nuc. vom. spirit.* wird dagegen bloss durch wiederholte Digestion der geraspelten Krähenaugen mit höchst rectif. Weingeist bis zur Erschöpfung destillirte und Abdampfung der filtrirten Flüssigkeiten gewonnen.

3) *Extracta aquosa infusione parata*, werden im Allgemeinen durch 36 stündige Digestion der getrockneten Substanz mit dem 10fachen Gewichte Wasser, Auspressen, Behandeln des Rückstandes mit der Hälfte des Wassers, abermaliges Auspressen, Reinigen der vereinigten Flüssigkeiten durch Absetzen, Decantiren und Filtriren, Abdampfen derselben zur Extractconsistenz dargestellt. Diese Extracte, zu denen *extr. Card. bened.*, *Cent. min.*, *Chamom. vulg.*, *Dulcam.*, *Gent.*, *Glyzyrrhizae*, *Gram.*, *Marrub.*, *Millef.*, *Rhei*, *Sapon.*, *Scillae*, *Taraxaci*, *Trifolii* gehören, sind im Allgemeinen dunkelbraun, in Wasser nicht ohne alle Trübung löslich, obgleich *extr. Gent.*, *Sapon.*, *Marrub.*, *Scillae* fast ganz klare Lösungen geben. In der Consistenz macht das *extr. Rhei* eine Ausnahme, welches der Haltbarkeit wegen Pillenconsistenz haben muss.

4) *Extr. aquosa coctione parata.* Man erschöpft die Substanz durch öfteres Kochen mit ihrem 16fachen Gewichte Wasser bis auf die Hälfte, vereinigt alle Decocte, lässt sie absetzen, decantirt, dampft, anfangs über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade zur Extractconsistenz ab. So werden behandelt die Chinarinden, die Cascarille, die Krähenaugen, die Kastanienrinde, die Tormentillwurzel, die Ratanhia und die officinellen Hölzer. Bei *lign. Quass.* und *Guaj.* setzt man beim Abdampfen zuletzt etwas Weingeist zu (nach der *Pharm. Sax.* bei allen), um der zu zeitigen Ausscheidung des Harzes vorzu-

beugen. Diese Extracte haben sehr verschiedene Eigenschaften; im Allgemeinen sind sie gerbstoff- und harzreich.

5) *Extracta aquosa frigide parata.* Diese in Wasser klar auflöslichen Extracte bereitet man durch 48stündige Maceration der Substanz mit kaltem Wasser und zwei- bis dreimalige Wiederholung dieser Operation, worauf man auspresst, colirt, abdampft; treibt man jetzt die Abdampfung zur pulvrigen Trockne, so sind *Extr. Aloës*, *Myrrhae* und *Opii* fertig; beim kalt bereiteten China- und Baldrianextract geht man aber nur bis zur Syrupsconsistenz, löst dann in Wasser auf, filtrirt, dampft ab und wiederholt diess, bis sich das Extract ganz klar auflöst.

Bei den Tincturen herrschen zu verschiedene Verhältnisse des Lösungsmittels zur Substanz, als dass hier eine bequeme Uebersicht gegeben werden könnte.]

Capitel II.

Farbstoffe.

[Die Farbstoffe bilden eine eben so wenig chemisch begründete Abtheilung, als die Extractivstoffe, denn es ist den Chemikern noch nicht gelungen, unter den gefärbten Stoffen überhaupt eine Uebereinstimmung, geschweige denn den Grund der Färbung nachzuweisen. Natürlich ist man also noch nicht allgemein derselben Ansicht darüber, wie diese Abtheilung zu begrenzen und innerlich anzuordnen sei. Sehr häufig pflegt man nur diejenigen Stoffe unter die Farbstoffe zu zählen, welche sich praktisch als solche anwenden lassen (*are employed as dye-stuffs* nach Thomson*)); dazu nimmt man diejenigen, welche die Färbung der äussern gefärbten Pflanzentheile bedingen. Diese Begränzung ist aber in so fern unhaltbar, als man mit der Zeit immer mehr Farbstoffe der praktischen Anwendung zugänzlich macht. Besser scheint es daher, Alles als Farbstoff anzusehen, was im reinen Zustande gefärbt ist. Dieses Kriterium dient wenigstens auf der einen Seite zu bestimmter Scheidung von den an sich ungefärbten Extractivstoffen — dagegen würde es keine bestimmte Abscheidung von den Harzen gewähren, auch natürlich nicht dagegen schützen, dass ein Stoff im reinen Zustande als farblos erkannt und aus dieser Abtheilung verwiesen werden müsste, wenn wir nicht einerseits beschränkend alle eigentlichen Harze (die mehrentheils ge-

*) Auch diese Abtheilung haben wir anders begränzen zu müssen geglaubt als Thomson. Anm. des Uebers.

färbt sind) ausschlössen, andererseits aber diejenigen Stoffe, welche, an sich ungefärbt, doch nachweisbar gewissen Farbstoffen als Grundlage dienen, mit hereinzögen. Haben wir so eine ungefähre Begrenzung des Gebietes gewonnen, so müssen wir doch noch zeigen, dass auch dann immer nur eine Abtheilung geschaffen ist, welche, wie die Abtheilung der Extractivstoffe, unsre Unwissenheit bezeugt. Die Farbstoffe, wie wir sie hier begränzt haben, kommen einerseits mit den Extractivstoffen zum grössten Theile darin überein, dass sie in Wasser und Weingeist löslich sind und schliessen sich andererseits den Harzen durch ihre im Allgemeinen negative Natur, ihre Verbindbarkeit mit Basen, an, worauf eben die Anwendbarkeit zum Färben beruht. In beiden Beziehungen aber giebt es Ausnahmen — so sind Carotin, Santalin, Curcumin, die Blattfarbstoffe, in Wasser unlöslich und auf eine bestimmte Weise von den Harzen kaum zu scheiden — so giebt es andererseits gefärbte Stoffe, deren Verbindbarkeit mit Basen wenigstens nicht nachgewiesen ist. Einige schliessen sich mehr dem Wachs, das Alcannin und Vulpulin mehr den fetten Säuren an, während Gentianin, Aloïn u. s. w. unbedingt den bitteren Extractivstoffen beigezählt werden müssen, wenn sie nicht gefärbt wären, andere endlich stehen ganz für sich da, wie Indig und die Flechtenfarbstoffe, — eine Eintheilung in extractive und harzige Farbstoffe, wie sie unter andern Gmelin, mit Ausscheidung des Indigs, macht, ist also auch nicht ganz durchzuführen, obgleich sie auch ihr Wahres hat und von uns, mit Berücksichtigung des speciellen Zweckes, in abgeänderter Weise aufgenommen werden muss. Man hat daher überhaupt auf eine chemische Eintheilung der Farbstoffe verzichtet und nur nach den Farben eingetheilt. Hier springt es aber deutlich in die Augen, dass die Farbe mit der chemischen Constitution, wie sie uns bekannt ist, in gar keiner Beziehung steht — denn es werden so die heterogensten Stoffe nach Anleitung eines unwesentlichen, oft nicht einmal beständigen Kennzeichens vereinigt. Auch so würde demnach kein besseres Resultat erlangt werden, obgleich auch in dieser Eintheilung Einiges chemisch nicht unwahre liegt, da sich die blauen und rothen Farbstoffe im Allgemeinen durch ihre grössere Veränderlichkeit, namentlich durch ihr Verhalten zu Säuren und Alkalien auszeichnen, während die gelben im Allgemeinen nur durch Alkalien verdunkelt oder gebräunt, von Säuren nicht wesentlich verändert werden. Endlich sind es nur blau und rothe Farbstoffe, in denen es bis jetzt gelungen ist, nachzuweisen, dass sie durch einen Oxydationsprozess aus farblosen Grundlagen entstehen, und welche man durch Reduction zu entfärben vermocht hat. Denn die Bleichung durch Chlor und Brom besteht in einer völligen Zerstörung des Farbstoffs, die Einwirkung der Kohle, (welche bekanntlich die meisten gefärbten Flüssigkeiten entfärbt) in einer einfachen Absorption und Ausfällung, die entfärbende Wirkung der schwefligen Säure endlich nur auf einer Verbindung derselben mit

dem Farbstoff. Die auf letztere Art entstehenden Verbindungen sind farblos, zersetzen sich aber theils von selbst wieder, theils dann, wenn auf irgend eine Weise die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt wird — worauf die Farbe wieder erscheint. Auf jene Reducirbarkeit oder jenen Zusammenhang mit gewissen farblosen Grundlagen lässt sich aber auch keine bestimmte Eintheilung gründen, denn erstens ist das Verhältniss des Indigs zu seiner farblosen Grundlage ein ganz anderes, als das des Orcins zu dem Orcein, des Erythrinroths zum Erythrin u. s. w., da im ersteren Falle Ammoniak nicht concurrirt, zweitens ist in den Fällen, wo die Entfärbung wahrscheinlich nur in einer einfachen Desoxydation besteht, die farblose Grundlage entweder gar nicht isolirbar oder wenigstens bis jetzt noch nicht bekannt, drittens endlich deuten die Erscheinungen an den Blätter- und Blüthenfarbstoffen, am Kropp, die bekannten Thatsachen über Bildung gelb, roth, braun gefärbter humusartiger und harziger Stoffe unter den verschiedensten Verhältnissen, über die characteristischen Färbungen mancher farblosen organischen Stoffe durch unorganische Substanzen überhaupt darauf hin, dass wohl wenige Farbstoffe, oder keiner, ursprüngliche organische Produkte, sondern erst in Folge gewisser Veränderungen — deren mehr oder minder fast jeder organische Stoff fähig ist — aus andern entstanden sind; wie denn auch in Folge solcher Veränderungen ein Farbstoff in den andern übergeht. Die hier angedeuteten Veränderungen scheinen zwar durchgängig ohne eine Concurrenz äusserer Einflüsse, als der Luft, des Lichts, der Feuchtigkeit und gewisser anderer Potenzen, nicht Statt finden zu können; indessen ist in mehreren Fällen der ganze Vorgang ein mehr physiologischer daher auch empfindlicher, weniger leicht isolirbare, ausserhalb des Organismus wenig beständige Farben erzeugender, wie wir diess im Allgemeinen bei den Farben und Blüthen bemerken; in andern steht er den rein chemischen Processen näher, ja es ist in diesen Fällen oft nachweisbar, dass die Farbe als solche in dem frischen Pflanzentheile noch nicht vorhanden, sondern erst, wenn dieser dem Kreise des Lebens bereits entrissen ist, durch mannichfache Einflüsse gebildet wird. Diese letzteren Farben sind dann die beständigen, zum Färben anwendbaren; sie gehören fast nur denjenigen Theilen der Pflanzen an, welche sich durch eine bestimmte Färbung nicht auszuzeichnen pflegen, als Holz, Rinde und Wurzel, und sind in diesen Theilen häufig als solche gar nicht erkennbar. Was wir in diesen interessanten Beziehungen wissen, wird an den geeigneten Orten erwähnt werden. — Hiermit wäre denn auch so ziemlich Alles erschöpft, was sich über die Farbstoffe sagen lässt. Nur noch folgende zwei Bemerkungen: Einen braunen Farbstoff werden wir nicht mit abhandeln; die braune bis schwarze Farbe ist die den meisten Zersetzungsprodukten organischer Stoffe gemeinschaftliche, sie beruht vielleicht stets auf einem mehr blosgelegten Zustande des Kohlenstoffs, deutet überhaupt einen Zustand an,

der in das anorganische übergeht. Die Zahl der braunen Farbstoffe würde sonach unendlich sein. Mehreres über dieselben ist theils bei Humussäure, Gerbsäure, Extractabsatz vorgekommen, theils wird es bei der Lehre von den Zersetzungen durch Fäulniss und trockne Destillation, so wie bei der Bildung der Harze mitgetheilt werden. — Die Techniker pflegen auch die gerbstoffhaltigen Droguen, wie z. B. Bablah, Knuppern, Sumach u. s. w. unter die Farbstoffe zu zählen; es wird indessen aus dem Anhange über die Färberei im Allgemeinen zu ersehen sein, dass dieselben, abgesehen von der schmutzigen Färbung die ihre Abkochungen durch Extractabsatz u. s. w. haben, nur in sofern färben, als ihr Gerbstoff sich mit dem Beizen, namentlich der Eisenbeize, zu gefärbten Verbindungen vereinigt. Zwar sind die Beizen auch bei andern Farbstoffen zum Färben wesentlich, aber mit dem Unterschied, dass sie hier die Farbe überhaupt nicht erst erzeugen, sondern nur befestigen und modificiren (letzteres namentlich die Eisenbeize). — Nach diesen Vorbemerkungen wird es wohl gerechtfertigt erscheinen, wenn wir mit Rücksicht auf den praktischen Zweck die Farbstoffe folgendergestalt eintheilen:

A. Farben der Hölzer, Wurzeln u. s. w. a) Den Extractivstoffen zunächst verwandte, medicinisch wirksame — gefärbte Extractivstoffe (einen Theil der extractiven Farbstoffe von Gmelin umfassend). α) rothe; β) gelbe; γ) unzureichend characterisirte. b) Den Harzen näher stehende, vorzugsweise negative, eigentliche Farbstoffe (umfassend fast alle zum Färben anwendbare Substanzen). α) in Wasser nicht unlösliche; β) in Wasser ganz unlösliche (die eigentlichen harzigen Farbstoffe nur roth und gelb; γ) Unzureichend bekannte. c) Reducirbare (Brasilin und Hämatin). B. Farben der Flechten (eine sehr wohl characterisirte Gruppe, wenn wir das Vulpulin oder Parmelgelb ausnehmen). C. Indig. D. Farben der Blüthen und Blätter, ein Abschnitt in welchem auch das Physiologische über die Farben, so weit man es kennt, erwähnt werden muss. Ein Anhang wird über die chemischen Grundsätze des Färbens das Wesentlichste beibringen. — Da wir übrigens nicht für Techniker schreiben, so werden wir uns in diesem Abschnitte überhaupt auf das Nothwendigste beschränken müssen.

A. Farben der Hölzer, Wurzeln u. s. w.

a) Gefärbte Extractivstoffe.

α) Rothe.

Aloin (Aloëbitter Berzelius, *bitter principle of aloës*).

[Die Aloë ist ein durch Auspressen oder auch Ausfliessen und Trocknen bereitetes Extract verschiedener Arten von Aloë. Sie gleicht zwar sehr einem Harze, unterscheidet sich aber sogleich dadurch, dass sie zum grössten Theile in Wasser löslich ist. In der That besteht sie auch nur aus Aloin und Extractabsatz (Braconnot's *principe puce*), welcher sich offenbar durch Einwirkung der Luft, namentlich beim Abdampfen erst gebildet hat. Ganz vollständig lassen sich beide durch Wasser nicht trennen, da der Extractabsatz in Wasser nicht ganz unlöslich ist; dagegen gelingt die vollständige Trennung mittelst Bleioxyd, welches nur den Extractabsatz ausfällt. Trommsdorff und Vogel schieden ihr Aloëbitter nur durch Wasser ab, stellten also nur ein *extr. Aloës aquosum* dar; Braconnot benutzte wiederholte Kochung der heissen wässerigen Aloëlösung mit Bleioxyd, worauf er filtrirte und abdampfte *). Aehnlich verfuhren später Winckler und Bley. Winckler hat indessen eine Darstellungsmethode für Aloëbitter gegeben, welche kein Bleioxyd benutzt. Er erwärmt 8 Theile Aloë mit 80 Theilen krystallisirten Glaubersalz und 130 Theilen Wasser bis zur vollständigen Auflösung, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne, zieht den Rückstand mit Weingeist aus, filtrirt das ungelöste Glaubersalz ab und raucht die Flüssigkeit ab. Aus dem abgeschiedenen Harze und Glaubersalze lässt sich durch Behandlung mit Wasser und Weingeist noch etwas Aloëbitter ausziehen, welches indessen doch noch nicht ganz frei von Extractabsatz ist, da es noch etwas von Bleizucker getrübt wird. — Das auf eine dieser Arten dargestellte Aloin zeigt nicht immer ganz gleiche Eigenschaften. Es bildet immer eine sehr bittre, durchscheinende, an der Luft etwas Feuchtigkeit anziehende, in der Wärme erweichende Masse; die Farbe ist aber gelblich bis braunroth. Für sich soll es nach Trommsdorff sauer reagiren, nach andern

*) Der aus dem Bleiniederschlage durch sehr verdünnte Salpetersäure abgeschiedene Extractabsatz der Aloë ist ein braunes, in kaltem Wasser nicht, in Alkohol wenig, in kochendem Wasser etwas besser, mit gelbbrauner Farbe lösliches, aus seinen Auflösungen in Alkalien durch Säuren in Verbindung mit einem Theil der Säure fällbares Pulver.
Anm. des Uebers.

nicht. Bei Zerstörung durch Hitze soll es unter andern auch Ammoniakspuren liefern. Es hinterlässt etwas kalihaltige Asche. Es löst sich in Wasser und Weingeist, nicht in absolutem Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung verdickt sich allmählig an der Luft und ist dann durch Galläpfelinfusion fällbar, was vorher nicht der Fall war; sie wird von Säuren aufgehellt und schwach gelb gefärbt, von Alkalien dunkelroth gefärbt, von Chlor mit gelber Farbe coagulirt, von Eisenoxydsalzen dunkel gefärbt, von neutralem essigsauren Blei nicht, aber von Bleiessig, so wie von salpetersaurem Quecksilberoxydul und salpetersaurem Silber mit verschiedenen Nüancen von gelb gefällt. In kalter Schwefelsäure löst sich das Aloin ohne Veränderung. Von Salpetersäure wird es in der Kälte mit gelber bis grünlicher Farbe gelöst, in der Wärme aber in Oxalsäure, Aepfelsäure (?) und einen künstlichen Bitterstoff zerlegt, welcher der Pikrinsalpetersäure sehr ähnlich ist, sich aber als ein vorzüglicher rother Farbstoff erweist.

Das Aloin scheint sich demnach ganz zu verhalten als ein Bitterstoff, gefärbt und in seinen Eigenschaften in verschiedenem Grade verändert durch einen verschiedenen Gehalt an Extractabsatz und vielleicht auch einer ebenfalls durch den Einfluss der Luft entstandenen stickstoffhaltigen Substanz, welche sich dem Produkte der Einwirkung der Salpetersäure mehr oder weniger nähern mag. Wir führen es auch namentlich desshalb hier auf, weil es wirklich etwas zur Aufhellung der Entstehungsgeschichte mancher Farbstoffe beitragen kann. Es enthält nämlich diese Abtheilung noch einige Stoffe, namentlich Gentianin und Rhein, welche, an sich zwar schon gefärbt, aber nicht gut als Farbstoffe brauchbar, theils durch Behandlung mit Salpetersäure, theils schon durch Einfluss der Luft u. s w. in der Wurzel selbst in andere übergehen, die sich viel bestimmter als stark negative Farbstoffe zu erkennen geben. Diese enthalten nun zwar keinen Stickstoff, wie das Oxydationsprodukt des Aloins, aber man wird aus der Beschreibung desselben ersehen, dass es sich weder wie reine Pikrinsalpetersäure, noch wie reine Hämatinsalpetersäure verhält, dass also, wenn auch die Anwesenheit einer dieser Säuren nicht geleugnet werden kann, doch noch die Frage ist, ob die färbenden Eigenschaften des Aloëpurpurs von derselben allein, oder von einem zugleich anwesenden anderen Farbstoffe abhängen, der dann als ein Oxydationsprodukt zu betrachten wäre. Dafür spricht auch der Umstand, dass man mit verdünnter Salpetersäure eine grössere Ausbeute an Aloëpurpur erhält, während durch längeres Kochen mit concentrirter Salpetersäure viel Pikrinsalpetersäure gebildet wird, welche aus den vom durch Wasser gefällten Aloëbitter abgeschiedenen Flüssigkeiten krystallisirt. Sollte sich aber erweisen, dass die Pikrinsalpetersäure der färbende Stoff sei, obgleich mit der auf anderem Wege dargestellten in dieser Beziehung Versuche noch nicht gemacht sind, so würde

einerseits dadurch eine reichliche Quelle solchen Farbstoffs eröffnet, indem viele Substanzen durch Behandlung mit Salpetersäure künstliches Bitter liefern, andererseits wäre dann zu erörtern, welche Rolle der schon bei den Flechtenfarbstoffen auf so interessante Weise betheiligte Stickstoff bei Erzeugung der Farbstoffe spiele, und ob sich auch durch blosse Einwirkung der Luft solche stickstoffige Farbstoffe bilden können. Es wäre dann auch interessant, andere Farbstoffe genauer auf ihren Stickstoffgehalt zu untersuchen. Das künstliche Aloëbitter (Braconnot's *acide aloëtique*, Runge's Aloësäure, Elsner's Aloëpurpur) ist schon lange bekannt, und von Braconnot, Liebig, Runge und Elsner untersucht. Es bildet sich am reichlichsten, wenn man Aloë mit 8 Theilen Salpetersäure von 1,25 in einer geräumigen Retorte digerirt, dann die Säure abdestillirt, den gelben Rückstand mit kaltem Regenwasser auslaugt, wobei Aloëbitter zurückbleibt und die concentrirte gelbe Lösung hinstellt, aus welcher sich beim Stehen noch etwas Aloëbitter absetzt, während Oxalsäure und ein anderer gelber Farbstoff (Pikrinsalpetersäure) gelöst bleiben. Das Aloëbitter setzt sich als gelbes Pulver ab. Es ist nicht krystallinisch, von angenehmem Geruch beim Erwärmen, schmeckt bitter, reagirt sauer, giebt bei trockener Destillation Blausäure, Kohlensäure, Wasser, Stickstoff, Kohlenwasserstoffgas; verpufft bei stärkerer Erhitzung unter Verbreitung eines purpurfarbigen Rauches. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser mit purpurrother Farbe auf, desgleichen in Weingeist schon in der Kälte. Die wässerige Lösung nimmt jedoch allmählig eine braunrothe Nüance an. Schon Liebig und Runge hatten bemerkt, dass man mit dieser Lösung gebeizte Seide nicht (d. h. der Seife und verdünnten Säuren widerstehend) purpurroth färben könne, Wolle schwarz, Baumwolle rosenroth, aber unächt. Elsner hat diess seitdem durch Versuche mit der geistigen Lösung bestätigt und gefunden, dass bei dieser eine reinere Farbe erzielt wird. Mit verschiedenen Beizen erhält man verschiedene Nüancen, alle ächt gegen Sonnenlicht und gegen Seife. Hitze verändert die Nüance der Farbe etwas. Chlor, Salzsäure und Salpetersäure zerstören sie. Die Lösung des Aloëpurpurs wird von Metallsalzen nur dann gefällt, wenn ein Alkali zugesetzt wird, dann aber von Kupferlösungen grün, von Silberlösungen braun, von Zinnsalz blaugrau, von Bleizucker gelb, von Alaunerdesalzen blassroth, von Wismuthlösung roth; die Niederschläge sind Verbindungen, aus denen sich der Farbstoff weder durch Aether und Alkohol, noch durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff abscheiden lässt. Liebig hat übrigens an der Bleiverbindung nachgewiesen, dass in diesen niederfallenden Verbindungen keine pikrinsalpetersaure Salze enthalten sind, welche dagegen aus der überstehenden Flüssigkeit krystallisiren; das durch Abdampfen gewonnene Kalisalz ist ein körniges, dunkelpurpurrothes Gemenge, aus welchem

Weingeist einen purpurrothen, nicht mehr detonirenden Stoff auszieht — wodurch die oben ausgesprochene Ansicht wieder eine Bestätigung erhält.*)]

*) Die Aloë kommt zu uns aus Südafrika, von der Insel Socotarah im arabischen Meerbusen, aus Barbados, Jamaica u. s. w. Man hält sie für den Saft mehrerer Aloëarten, namentlich *Aloë vulgaris* (*perfoliata*), *A. succotrina* und *A. spicata*, glaubt dass dieser Saft namentlich in den oberflächlichen Gefässen der Blätter enthalten sei, weiss, dass man sie entweder dadurch gewinnt, dass man aus den abgeschnittenen, mit dem Schnittende nach unten gerichteten Blättern den Saft von selbst ausfliessen lässt oder die zerschnittenen Blätter mit wenig Wasser auskocht und den auf die eine oder andere Weise erhaltenen Saft verdunstet. Man ist aber keineswegs sicher darüber, ob die verschiedenen Aloëarten, welche man kennt, nach der Mutterpflanze oder bloss nach der Bereitungsart verschieden sind. Im Allgemeinen lässt sich wohl annehmen, dass schlechtere Sorten durch Auskochen aus den Rückständen, die besseren durch vorsichtiges Abdampfen des ausgeflossenen Saftes erhalten werden. — Die beste Sorte war ehemals die *Aloë lucida*, eine fast ganz durchsichtige Sorte, durch freiwilliges Eintrocknen des aus Einschnitten der Blätter quellenden Saftes bereitet. Jetzt ist die *Aloë succotrina* (von Socotarah) zuweilen auch *capensis* die beste; nach ihr kommt die *Aloë hepatica* (Leberaloë), welche namentlich aus Westindien auch in Kürbisschalen verpackt zu uns kommt, schwarzbraun, wenig glänzend und durchscheinend, auf dem Bruche leberbraun, in den besseren Sorten trocken und hart, in den schlechteren weich und klebrig ist und sich namentlich durch Gehalt an Eiweiss von der vorigen unterscheidet. Am schlechtesten ist die fast schwarze *Aloë caballina* (Rossaloë), welche viele erdige und andere Beimischungen enthält. Mit der Güte der Sorte steigt natürlich die Löslichkeit in Wasser und mindert sich, abgesehen von anderen Stoffen, der Extractabsatz. Die beste Sorte bildet braunrothe, an den Kanten purpurroth durchscheinende glänzende Stücken von muschligem Bruche, gelbem Pulver und Strich. Sie löst sich in Wasser und Weingeist vollständig, doch trübt sich die erstere Lösung bald und lässt Extractabsatz fallen. Sie besteht also fast ganz aus Aloin. Für den ärztlichen Gebrauch ist nur diese Sorte officinell. Von ihren beiden Präparaten ist die Tinctur nichts als eine braune filtrirte Auflösung von 2 Unzen Aloë in 1 Pfund Weingeist (1:6); das Extract dagegen, bereitet durch Maceration von 1 Theil Aloë mit 4 Theilen Wasser, Filtriren und Abdampfen zur Pillenconsistenz, ist ein von Extractabsatz reineres Aloin. Man würde zu Bereitung des Extractes eben so gut die *Aloë hepatica* anwenden können. Das *extr. Aloës acido sulphurico correctum*, d. h. ein mit Zusatz von etwas Schwefelsäure bereitetes Aloëextract hat sich noch hier und da erhalten; die Farbe und trübe Löslichkeit zeigt, dass dabei schon eine Zersetzung vor sich gehe. Zum Theil wird die Säure zurückgehalten. — In flüssiger Form wird man die Aloë nicht mit Alkalien

β) Gelbe.

1) Gentianin Dulks und Gentisin Lecomte's (Enzianbitter; *Gentianin, Gentisin; Gentianite, Gentisic acid* Thomsons.)

[Den Bitterstoff der *Gentiana* hatte früher Braconnot aus dem durch Fällung mit Bleizucker gereinigten weingeistigen Auszuge des wässerigen Enzianextractes erhalten, und zwar in unreiner Gestalt als ein Extract von den allgemeinen Eigenschaften der rein bittern Extractivstoffe. — Henry und Caventou zogen später die Wurzel mit Aether aus, liessen die Lösung freiwillig verdunsten, zogen den mit Krystallen gemengten Niederschlag mit Weingeist aus, dampften ab, kochten den Rückstand mit Magnesia und Wasser, verdunsteten zur Trockne und zogen aus dem mit Oxalsäure versetzten Rückstande das Gentianin, denn sie hielten den Stoff für das reine Enzianbitter, durch Aether aus. Dieser geruchlose, stark bittere, neutrale, in der Wärme zum Theil unzersetzbare, sublimirbare Stoff krystallisirte in gelben Nadeln, war in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, desgleichen in Alkalien und Säuren. — Trommsdorff jun. zeigte jedoch, dass dieses Gentianin noch ein Gemenge sei; als er nämlich das ätherische Extract der Wurzel mit Alkohol von 80 p. C. auszog, die filtrirten Auszüge destillirte und verdunstete, den krystallinischen Rückstand mit kleinen Mengen Aether abwusch, erhielt er einerseits gelbe, noch sehr bittere Nädelchen andererseits aber bräunliche, bittere, beim Abdampfen nichts krystallinisches hinterlassende Lösungen. Durch wiederholte Waschungen mit Alkohol und Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt er endlich schwefelgelbe, seidenglänzende, geschmacklose, neutrale, unzersetzt sublimirbare, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln; dieselben wurden von verdünnten Säuren gelöst, von starken Säuren nur schwer angegriffen; verbanden sich aber mit Alkalien zu goldgelben, krystallisirbaren, löslichen, alkalisch reagirenden Verbindungen und trieben selbst die Kohlensäure aus. Unter den Metallsalzen gaben nur Eisenchlorid und Kupfersalze Niederschläge. Diese interessanten Resultate bestätigte später Lecomte; er erhielt die gelben geschmacklosen Krystalle, als er die Wurzel in der Kälte, mit Alkohol von 40° auszog, das Extract mit Wasser behandelte, den getrockneten Rückstand in kochendem Alkohol löste und den auskrystallisirten Stoff durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigte.

Säuren, Metallsalzen verbinden dürfen — was überhaupt bei Extractlösungen nicht rathsam ist. Uebrigens ist die Pillenform die geeignetste und üblichste. Anm. des Uebers.

Die Eigenschaften fand er im Allgemeinen wie TROMMSDORFF, nur fand er, dass sich das Gentisin, denn so will er nun den Stoff zum Unterschied von dem bitteren Stoffe genannt wissen, bei 250° noch nicht zersetze, bei 300° mit der grössten Vorsicht sich immer nur zu einem kleinen Theile sublimiren lasse, zum grösseren schmelze und zersetzt werde. Ueber die Löslichkeit giebt er an, dass 1 Theil Gentisin gelöst werde in der Kälte von 5000 Theilen Wasser, 500 Theilen Alkohol von 30°, 2000 Theilen Aether, im Kochen in 90 Theilen Alkohol von 30°. Er bestätigt die Verbindbarkeit mit Alkalien, leugnet aber, dass das Gentisin kohlensaure Alkalien zersetze, sondern zeigt, dass umgekehrt Kohlensäure das Gentisin aus seinen alkalischen Lösungen in weissen, beim Trocknen gelb werdenden Flocken ausscheidet. Er stellte die Natronverbindung dar, indem er Gentisinkrystalle in Wasser suspendirte, Aetznatron zusetzte, abdampfte, den Rückstand in kochendem Alkohol löste und krystallisiren liess. Das Salz bildet goldgelbe, bei 100° 23 p. C. Wasser abgebende, bei 250° zersetzbare, in Wasser und Alkohol gut lösliche Nadeln, deren Lösung aber an der Luft Kohlensäure anzieht und allmählig Gentisin fallen lässt. —

Hiernach war also das Gentianin von HENRY deutlich in einen geschmacklosen sehr negativen und in einen bitteren Stoff zerlegt. Ueber diesen letzteren, welchem nun der Name Gentianin bleiben muss, sagt LECOMTE nur so viel, dass er in der wässerigen Lösung des alkoholischen Extractes enthalten sei, er erhielt ihn jedoch durch Behandlung mit Bleizucker u. s. w. nicht rein DULK hat nun neuerdings aus der wässerigen Lösung des alkoholischen Enzianextractes (wobei ein Rückstand blieb, aus welchem Aether Gentisin auszog) dadurch, dass er den Zucker — welcher LECOMTE viel Schwierigkeit machte — durch Gährung zerstörte, die Flüssigkeit mit Bleizucker fällte, das stark bittere Filtrat aber entweder mit feuchtem Bleioxydhydrat digerirte oder mit Bleiessig und Ammoniak in ganz geringem Ueberschuss versetzte, einen gelben Niederschlag erhalten, welcher sich schon durch Waschen mit Wasser zum Theil zersetzte, daher schnell gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt wurde. Das Filtrat verdunstete man, löste den Rückstand noch einmal mit Alkohol und erhielt nun durch Verdampfung eine klare, braungelbe, der völligen Austrocknung zwar fähige, aber bald wieder feucht werdende, stark bittere Masse, welche sich in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol gar nicht löste. Die Lösungen reagirten sauer. Bei Zersetzung in der Hitze wurde kein Ammoniak gebildet. Auch nach grösserer Reinigung durch wiederholte Bindung an Bleioxyd blieb der Stoff hygroskopisch. DULK hält ihn für den reinen Bitterstoff der Gentiana. —

Zwischen DULK's Gentianin und LECOMTE's Gentisin findet höchst wahrscheinlich ganz dasselbe Verhältniss Statt, wie das nachher zu

erwähnende zwischen dem Rhein von Dulk und der Rhabarbersäure von Brandes. Es wäre in dieser Beziehung wichtig, den Einfluss der Salpetersäure auf das Gentianin zu studiren. Auffallend bleibt die sauere Reaction des Gentianins, während das ohne Zweifel stärker negative Gentisin nicht sauer reagirt.*)]

2) Rhein von Dulk und Rhabarbersäure von Brandes (Rhabarberstoff Pfaff, Geiger, Rhabarbergelb Brandes, Rhabarbersäure Runge, Brandes und Leber, Rhabarbarin Henry, Rheumin Hornemann; Rhabarberbitter Pfaff, *Rheine* Vaudin; *Rhein* Thomson, Berzelius; Caphopikrit Henry; gelbes Harz u. s. w. Hierher auch Hornemann's Rhaponticin, Geiger's Rumicin, vielleicht auch Herberger's Lapathin.)

[Die reiche Synonymik der Ueberschrift, von der natürlich nicht anzunehmen ist, dass sie lauter absolut gleichgeltende Namen enthalte, zeigt schon, wie viele Arbeiten und verschiedene Ansichten über den wirksamen und färbenden Stoff der Rhabarber wir besitzen In der That hat erst die neueste Zeit etwas Licht in dieser Beziehung über ein so allgemein bekanntes Arzneimittel verbreitet, dessen complicirte Natur dadurch jedoch noch keineswegs für völlig aufgeklärt zu halten ist. Darüber wird in der letzten Abtheilung mehr erfolgen — hier haben wir es vorläufig nur mit dem gefärbten Bitterstoff zu thun. Aus den neuesten Arbeiten scheint darüber so viel hervorzugehen, dass die Rhabarber wie die Enzianwurzel ein gefärbtes bitteres Princip, gleichzeitig aber einen geschmacklosen, krystallisirbaren, sehr negativen gelben Farbstoff enthält, welcher letztere als ein Oxydationsprodukt des Bitterstoffs betrachtet werden kann, wodurch sich wenigstens erklärt, dass er nicht in immer gleicher Menge in der Wurzel schon vorhanden ist und dass man durch gewisse Methoden mehr von ihm erhält, als durch andere, namentlich durch solche, welche eine lange Berührung mit der Luft begünstigen oder gar oxydirende Stoffe z. B. Salpetersäure selbst in Gebrauch ziehen. Man ist hier sogar glücklicher gewesen als beim Gentianin da hier der Uebergang des einen Stoffs in den andern fast zur Evidenz er-

*) Es wird nun noch zu entscheiden sein, ob das Gentisin an den Wirkungen der Gentiana Theil habe, oder nicht — es scheint nicht so. Ueber die *rad. Gentianae* selbst, ihre Präparate u. s. w., kann natürlich erst in der letzten Abtheilung die Rede sein.

Anm. des Uebers.

wiesen ist. Abgesehen von der verschiedenen Reinheit überhaupt scheint sich nun namentlich aus dem verschiedenen gegenseitigen Verhältnisse beider Stoffe — von denen Geiger und Brandes zuerst den einen rein kennen lehrten — die grosse Verschiedenheit der Angaben über den Rhabarberstoff erklärt werden zu müssen. — Bei dem Interesse, welches die Sache bietet dürfte die beste Uebersicht durch eine chronologische Aufzählung der Resultate gewonnen werden: Trommsdorff deutete zuerst ein besonderes wirksames Princip in der Rhabarber an, doch machte Pfaff die erste genauere Untersuchung. Pfaff stellte seinen Rhabarberstoff dar durch Ausziehung des wässerigen, durch Wiederauflösung in Wasser und Abdampfung gereinigten Wasserextractes mit absolutem Alkohol. Er erhielt eine dunkelbraune, glänzende, etwas widrig riechende, ekelhaft bittere Masse, welche nicht sauer reagirte, keinen Stickstoff enthielt, an der Luft feucht wurde, sich in Wasser, Weingeist und Aether löste. Es fällte mehrere Metallsalze (nicht Sublimat, Zinnchlorür, Brechweinstein) und zeigte durch sein Verhalten zu Eisensalzen und Leimlösung einen Gehalt an eisengrünendem Gerbstoff. — Ridolfi erhielt durch Fällung der geistigen Rhabarbertinctur mit Bleizucker, Kochen des vom Blei befreiten Filtrats mit Magnesia, Abdampfen und Ausziehen mit Aether ein nicht näher beschriebenes Rhabarbarin. Dieser Stoff besteht nach Hornemann aus Harz (gelbem), Halbharz (welche beide zusammen wohl dem harzigen Rhabarbergelb von Brandes nahe stehen), Extractivstoff (vielmehr Gerbstoff), Schleimzucker u. s. w. — Nani und Carpenter erhielten ihr Rhabarbarin durch wiederholte Auskochung des Rhabarberpulvers mit verdünnter Schwefelsäure, Behandlung der Decocte mit Aetzkali in leichtem Ueberschusse, Ausziehen des entstandenen Niederschlages mit Alkohol von 0,837, Abdestilliren des Alkohols, Neutralisiren des Rückstandes mit Schwefelsäure und Abdampfen zur Trockne. Es ist röthlichbraun, mit glänzenden Punkten vermengt, in Wasser leicht, auch in Alkohol löslich, aber nur zum Theil in Aether. Brandes hat nachgewiesen, dass dieses Rhabarbarin (welches Carpenter Anfangs für ein schwefelsaures Alkaloidsalz hielt) noch schwefelsauren Kalk enthalte, übrigens aber aus harzigem Rhabarbergelb mit noch etwas Extractivstoff (d. h. also Rhein + Rhabarbersäure) bestehe, was auch nach der Methode nicht anders möglich ist. — Henry erhielt seine *Rhabarbarine* durch Ausziehen der Wurzel mit Alkohol von 38° R. und Behandlung des Extractes mit Wasser; das Ungelöste hat Farbe, Geruch und Geschmack der Rhabarber, löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, ist in der Hitze als gelber, wohlriechender Rauch flüchtig, giebt mit Alkalien rothe, durch Säuren fällbare Lösungen, wird durch Säuren, Metallsalze und Leimlösung gefällt, ist also auch nicht ganz von Gerbstoff frei. Es enthält sowohl Rhein, als Rhabarbersäure. — Hornemann zeigte, dass sich dieses Rhabarberin in Aether nicht ganz löse, dass das durch Abdampfen

des Aethers erhaltene Extract durch Behandlung mit Alkohol in ein Harz, welches sich auflöst, und eine nur in absolutem Alkohol und Aether lösliche neutrale Substanz getrennt werden könne, welches sich gegen Alkalien wie Henry's Rhabarberin verhält. Diesen Stoff nannte er Rheumin. Das Harz kommt mit dem in Aether schwerlöslichen Antheile überein; zuletzt lässt der Aether eine mit dem eisengrünenden Gerbstoffe (zum Theil mit Absatz gemengt) übereinkommende Substanz zurück. Aus Pfaff'schem Rhabarberstoff wurde kein Rhein erhalten.

Vaudin erwärmte Rhabarber mit 8 Theilen Salpetersäure von 35° R., kochte die Lösung zur Syrupsdicke ein, fällte durch Wasser und wusch den Niederschlag aus. Er war gelb, nur schwach bitter, ohne Geruch, leicht verbrennlich, in Wasser, Weingeist und Aether löslich; die Lösungen wurden durch Säuren gelb, durch Alkalien rosenroth. Man kann dieses Rhein bloss in Hinsicht der Vermehrung als Produkt der Salpetersäure ansehen, denn blosser Aether zieht dasselbe auch in geringerer Menge direct aus der Rhabarber aus. — Buchner und Herberger zogen aus der Wurzel durch Aether erst Hornemann's Rheumin nebst etwas Wachs und Harz aus, bereiteten dann ein Extract mit absolutem Alkohol, welches sie in Wasser lösten. Die filtrirte Lösung fällten sie entweder mit Bleioxydhydrat und dampften das von Blei befreite Filtrat ab, oder sie fällten mit Ammoniak, versetzten das Filtrat mit Essigsäure, dampften ab, lösten den Rückstand in Alkohol, fällten den Gerbstoff durch Bleizucker und dampften das Filtrat ab. Auf beide Arten erhielten sie ihr Rhabarberin als trocknes, braunröthliches, rein bitteres, in der Hitze zu einem kleinem Theile flüchtiges, in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösliches — durch Gallustinctur fällbares Extract.

Aus den bisher mitgetheilten Untersuchungen schien nun zu erhellen: dass es zwei verschiedene Principe in der Rhabarber geben müsse, nämlich einen in Aether auflöslichen, den Harzen analogen, und einen in Aether unlöslichen (?) den Extractivstoffen nahe stehenden. Das Rheumin von Hornemann scheint den ersteren in so ziemlich reiner, das Rhein von Vaudin in fast ganz reiner Gestalt zu repräsentiren, so wie Pfaff's Rhabarberstoff den letzteren — in sofern es nur wenig von dem ersten enthält. Alle anderen dargestellten Stoffe sind Gemenge von beiden und von Gerbstoff, Fett u. s. w., so dass sich daraus ihre Verschiedenheit, ihr bald den Harzen, bald den Extractivstoffen ähnlicheres Verhalten erklärt, da einerseits das Rhabarbergelb durch diese Verbindungen in Wasser und Alkohol löslicher, andern Theils auch der Bitterstoff dadurch in Aether löslich werden kann. Es war noch übrig beide Stoffe rein darzustellen, wobei sich auch ergeben musste, ob der Bitterstoff auch in reiner Gestalt gefärbt sei und in welchem Verhältnisse er zum Farbstoff stehe. Ersteres haben Brandes und Geiger ausgeführt, letzteren Punkt hat Dulk etwas aufgehellt. Peretti's Versuch, beide Stoffe dadurch zu

trennen, dass er ein Rhabarberdecoct mit Kohle behandelte bis zur Entfärbung, dann die Kohle mit kaltem Alkohol auszog, das gewonnene Extract mit Aether behandelte u. s. w. ist in sofern misslungen, als er wohl so den Farbstoff rein erhielt; aber den Bitterstoff schwerlich ganz, in sofern er ihn in Wasser schwerlöslich fand. — Geiger erhielt die Rhabarbersäure, wie wir den reinen gelben Farbstoff jetzt zum Unterschiede von Dulk's Rhein nennen wollen, auf sehr verschiedene Weisen — durch Fällung des wässerigen Auszugs eines alkoholischen Rhabarberextracts mit einer Säure; durch Ausfällung aus dem mit Aetzammoniak niedergeschlagenen und filtrirten wässerigen Auszuge mittelst Alaunlösung und Zersetzen des Niederschlages mittelst Schwefelsäure; durch Auflösung des in kaltem Wasser unlöslichen Antheiles eines geistigen Rhabarberextracts in kochendem Wasser u. s. w. Am reichlichsten und reinsten wurde jedoch der Stoff gewonnen durch Auflösen des geistigen Rhabarberextracts, Versetzen der Lösung mit viel Salpetersäure, 3 — Monate langes Stehenlassen, dann Fällen durch Verdünnung mit Wasser, Auflösen des ausgewaschenen Niederschlages mit Aether, (wobei ein brauner Rückstand blieb) Digestion der Lösung mit frisch gefälltem Bleioxyd und Verdunsten der filtrirten Lösung. Durch Aether liess sich aus dem Bleioxyd noch mehr ausziehen, auch gab jener in Aether unlösliche schwarzbraune Rückstand bei wiederholter Behandlung mit Salpetersäure u. s. w. neue Portionen Rhabarbersäure. — Brandes erhielt die Rhabarbersäure durch einfache Ausziehung der Rhabarber mit Aether und Wiederauflösung der aus dem Aether angeschossenen Krystalle in kochendem Alkohol. — Jonas zeigte später, dass man die Rhabarbersäure auch aus dem krystallinischen gelben Ueberzuge gewinnen könne, welcher sich freiwillig in der *tinct. Rhei aquosa* ausscheidet. Er löste den mit Wasser abgespülten Absatz in Schwefelsäure und fällte die Lösung mit Wasser Die Waschwässer liefern auch noch etwas. Der vorsichtig erhitzte Absatz giebt schon unmittelbar ein gelbes krystallinisches Sublimat. Wenn man die im Innern der moscovitischen Rhabarber enthaltenen gelben Theile pulvert, mit Federalaun mengt und erhitzt, erhält man gelbe Dämpfe, die sich zu einer in Aether wenig, in Alkohol mehr löslichen Flüssigkeit condensiren.

Die reine Rhabarbersäure zeigt nun folgende Eigenschaften: Sie bildet theils kleine körnige Krystalle, theils ein krystallinisches oder wenigstens mit krystallinischen Theilen untermengtes Pulver von hochgelber Farbe, riecht nicht, schmeckt nicht (was beides Geiger an seinem Produkte, welches hiernach doch noch nicht ganz rein war, nicht fand), wird an der Luft nicht feucht, schmilzt in der Wärme zu einer orangegelben, später rothbraun werdenden Masse und verflüchtigt sich z. Th. in gelben Dämpfen, welche sich zu einem gelben krystallinischen Anfluge vereinigen, z. Th. wird es, ohne Bildung von Ammoniak, zersetzt. Das Sublimat hält Brandes für ein Pyrorhein.

Die Rhabarbersäure löst sich in circa 1000 Theilen kalten, 60 Th. heissen Wassers, 140 Theilen kalten und 112 Th. kochenden absoluten Alkohols (weniger in wasserhaltigem), endlich in circa 300 Theilen Aether*). Die Lösungen reagiren nach Geiger sauer, nach Brandes nicht. Conc. Schwefelsäure giebt eine dunkelrothe, später violett, in der Hitze blau werdende, aber so lange sie noch kalt ist durch Wasser fällbare Lösung; Salpetersäure wirkt nur in der Hitze auflösend, aber nicht zersetzend. Chlor scheint nicht einzuwirken. Alkalien lösen die Rhabarbersäure mit dunkelrother Farbe, auch kohlensaure Alkalien; Alkaloide und Kalkwasser erzeugen nur eine dunkelrothe Färbung, welche sich vielleicht als Reagens auf Alkaloide benutzen lässt. Die Lösungen der reinen Rhabarbersäure werden von Cyaneisenkalium nicht verändert und von den Metallsalzen wenig afficirt, dagegen wird die Lösung eines rhabarbersauren Alkalis gefällt durch Alaunlösung, Zinnlösung, Bleizucker roth, durch Chlorcalcium, Chlorberyum gelb**), durch Kupfervitriol blau, durch schwefelsaures Eisen hellbraun; die Niederschläge geben bei Zersetzung durch Säuren Rhabarbersäure. — Die durch Aether dargestellte reine Rhabarbersäure besteht nach Brandes und Leber aus 55,1 C, 4,8 H, 40,1 O, woraus die Formel $C_{38} H_{38} O_{19}$ und das Atomgewicht 4812,3 abgeleitet werden; womit auch der Umstand, dass die Barytverbindung 16,56 p. C. Baryt enthält, gut übereinstimmt.

Aus dem Vorhergehenden ist so viel klar geworden, dass die Rhabarbersäure zwar fertig gebildet in der Wurzel vorhanden sei — aber sich durch gewisse Processe auch vermehren lassen müsse, namentlich durch Salpetersäure — woraus von selbst die Anwesenheit eines anderen, der Umwandlung in Rhabarbersäure fähigen Stoffes folgt. Brandes hat auch bei einer späteren Analyse der Rhabarber wieder nachgewiesen, dass sich die Rhabarbersäure in verschieden reiner Gestalt, namentlich oft als sogenanntes harziges Rhabarbergelb, fast in allen Auszügen und Flüssigkeiten wieder findet, und dass sich die quantitativen Resultate in Bezug auf dieselbe mit der Methode verändern. Er deutet dabei zugleich selbst darauf hin, dass in dem harzigen Rhabarbergelb, d. h. jenem wechselnden Gemenge von Rhabarbersäure, Bitterstoff und Gerbstoff, der wirkende Bestandtheil zu suchen sei, indem er anführt, dass 6 Gran reine Rhabarbersäure nicht purgirend wirkte, wohl aber 3 – 4 Gran harziges Rhabarbergelb. Dieser letztere Umstand und die Vermuthung, dass die Rhabarbersäure ein, (wenn auch z. Th. schon in der le-

*) Nach Jonas wird durch Gegenwart von Zucker die Auflöslichkeit und Haltbarkeit des Rhabarbergelbs sehr vermehrt.

Anm. des Uebers.

**) Nach einer späteren Bemerkung von Brandes rothbraun.

Anm. des Uebers.

benden Wurzel sich bildendes*)) Oxydationsprodukt sei, veranlassten neue Versuche Dulk's, den Bitterstoff der Rhabarber zu isoliren. Er behandelte das Rhabarberpulver mit Aether (wie Pelouze die Galläpfel), verdunstete die Lösung, löste das Extract in verdünntem Ammoniak, digerirte die Auflösung mit kohlensaurem Baryt, filtrirte, verdunstete die Lösung, löste den Rückstand wieder auf, zersetzte durch Kieselfluorwasserstoffgas und brachte dann Alles zusammen zur Trockne. Aether zog aus dem Rückstand ein Extract, welches man in Alkohol löste, mit Thierkohle behandelte, der freiwilligen Verdunstung überliess. Der Rückstand war ein Gemenge einer farblosen, krystallisirten, in Wasser und Ammoniak (?) unlöslichen fetten Säure und eines Extracts, aus welchen Ammoniak Rhabarbersäure auflöste. Reines Rhabarberbitter war auf diese und ähnliche Weisen nicht zu erlangen. Auch die mit Aether erschöpfte Rhabarber giebt durch Alkohol nur ein Extract, aus welchem sich in verschiedenem Grade verändertes (d. h. in Rhabarbersäure übergegangenes) Rhabarberbitter ausziehen lässt, welches jedoch mit Ammoniak stets blutrothe Lösungen gab. — Diess führte den Verf. auf folgende Methode, welche reines Rhein (Rhabarberbitter) liefern soll."

Man zieht zerschnittene Rhabarber erst mit warmem Wasser, dann mit verdünntem Ammoniak aus, digerirt die Lösungen mit kohlensaurem Baryt, bis das Ammoniak fort ist und Eisensalze nicht mehr grün gefärbt werden, lässt durch Absatz klären, filtrirt, zersetzt die Flüssigkeit durch Fluorsiliciumwasserstoffgas, schüttelt das abgedampfte vom Quecksilber (da die Zersetzung über Quecksilber vor sich gegangen ist) gesonderte Produkt mit einer Lösung von Ammoniak in Alkohol, filtrirt, verdampft die Lösungen, löst den Rückstand in Wasser auf (wobei Rhabarbersäure zurückbleibt als geruch- und geschmackloses, in Wasser fast gar nicht, in Alkohol wenig, in Ammoniak leicht mit rother Farbe lösliches Pulver), filtrirt, fällt das Filtrat mit basisch essigsaurem Blei, zersetzt den abgeschiedenen, abgepressten, getrockneten und dann in Weingeist zertheilten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und verdunstet die Flüssigkeit.

Das Rhein Dulk's ist eine rothgelbe, zähe, hygroskopische, wie Rhabarber riechende und schmeckende Extractmasse, welche in der Hitze schmilzt, hellgelbe, nach Rhabarber riechende Dämpfe entwickelt und mit Flamme verbrennt; es löst sich in Wasser, Aether, vorzüglich aber starkem Alkohol mit rothgelber Farbe und saurer Reaction, die Lösung verändert Eisensalze nicht, wird aber von Bleiessig mit einer dem Florentinerlack gleichenden Farbe

---

*) Was indessen Dulk nicht einmal zugiebt, weil er bei der durch Aether ausgezogenen Rhabarbersäure nur Henry's Rhabarberin im Auge hat, welches allerdings unrein ist. Anm. des Uebers.

gefällt. Alkalien geben damit rothe Verbindungen. Schwefelsäure giebt damit eine rothe, durch Wasser mit gelber Farbe fällbare Lösung. Concentrirte Salpetersäure giebt eine gelbe Lösung, welche durch Wasser ein gelbes Pulver — nach Dulk Rhabarbersäure — fallen lässt. Nach Versuchen von Sachs wirkt das Rhein purgirend. — Das noch so sehr negative Verhalten dieses Rheins, die Uebereinstimmung in dem Verhalten zu Alkalien mit der Rhabarbersäure, erlauben jedoch noch einen Zweifel, ob diess der wahre Bitterstoff der Rhabarber, oder das wahre Radical der Rhabarbersäure und nicht am Ende auch noch ein Gemenge sei.

Mit diesen aus der ächten Rhabarber erhaltnen Stoffe werden sich vielleicht noch folgende identificiren lassen, welche so ziemlich mit der Rhabarbersäure übereinstimmen, aber noch zu wenig untersucht sind, so dass sie allerdings nach den angegebenen Eigenschaften dem Berberin fast eben so ähnlich sind.

Rhaponticin nennt Hornemann einen aus *Rheum rhaponticum* durch Vermischung des wässerigen Extracts mit Wasser, Auswaschen des gefällten gelben Pulvers mit schwachem Alkohol, Auflösen in kochendem absolutem Alkohol und Krystallisirenlassen erhaltnen Stoff, welcher in gelben, glänzenden, geruch- und geschmacklosen Schuppen krystallisirt, sich wenig in Wasser und kaltem Weingeist, leicht in heissem absolutem Alkohol, auch in Aether, Oelen und Alkalien auflöst, von Chlor, Schwefels und Salpeters. zerstört, aus der neutralen alkoholischen Lösung durch Wasser, salpetersauren Quecksilberoxydul, Goldchlorid und Platinchlorid gefällt und in der Hitze unter Entwicklung stickstoffiger Producte zerstört wird.

Rumicin nannte Geiger einen von ihm aus der Wurzel von *Rumex Patientia* auf ganz ähnliche Weise erhaltnen Stoff, wie er die Rhabarbersäure aus dem Rhabarber darstellte (s. oben). Dasselbe zeigt jedoch nach Geiger's Angabe fast ganz die Eigenschaften der Rhabarbersäure.

Lapathin erhielten Buchner und Herberger ganz wie ihr Rhabarberin (s. oben) aus der Wurzel von *Rumex obtusifolius* (*rad. Lapathi acuti*). Es ist ein trocknes, hartes, bittres, an der Luft etwas feucht werdendes, in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether und Oelen lösliches Extract, dessen Lösung durch Chlor in Flocken gefällt, durch Alkalien gebräunt, von Cyaneisenkalium nicht verändert wird, wodurch es sich vom Berberin unterscheidet.

Schon die botanische Verwandtschaft der Pflanzen spricht für unsre Ansicht von der wahrscheinlichen Identität dieser Stoffe mit den Rhabarberstoffen.]

3) Berberin (Berberitzengelb, *Berberine*, *Berberite*).

[Brandes stellte zuerst durch Abdampfung des mittels Bleiessig gereinigten wässerigen Auszugs der Berberitzenwurzel ein gelbbraunes, hygroskopisches Extract dar, dessen gelbe Lösung durch Alkalien gebräunt und durch mehrere Metallsalze gefällt wurde. Buchner und Herberger machten aber zuerst auf die grosse Analogie des in diesem Extracte enthaltenen gefärbten Bitterstoffes mit dem Rhabarberstoffe aufmerksam und empfahlen ein weingeistiges, durch Kalkmilch gereinigtes Extract zur medicinischen Anwendung statt der Rhabarber. Sie fanden, dass die Oberhaut den wirksamen Stoff nicht enthielt und stellten diesen selbst dadurch dar, dass sie die mit Aether erschöpfte, von der Oberhaut befreite Wurzel mit Alkohol von 85 p. C. bei gelinder Wärme auszogen, die Auszüge im *Vacuo* verdampften, den Rückstand in Wasser lösten, die Lösung mit Ammoniak fällten, das durch Essigsäure neutralisirte Filtrat bei sehr gelinder Wärme verdunsteten, und den Rückstand mit Alkohol auszogen. Das so erhaltene Berberin war indessen noch nicht völlig rein, denn es bildete immer nur ein gelbes, ins röthliche spielendes, durchscheinendes Extract; war noch hygroskopisch, sehr leicht in der Wärme zersetzbar, verhielt sich gegen Säuren und Alkalien im Wesentlichen wie das reine Berberin, hielt aber beim Verdampfen der sauren Lösungen eine gewisse Menge Säure zurück, wodurch der Schein salzartiger Verbindungen entstand. — Es gelang jedoch den beiden Buchner später das Berberin rein und krystallisirt zu erhalten. Sie zogen zu dem Ende die zerschnittne Rinde der Wurzel (welche das Berberin am reichlichsten enthält) mehremals mit kochendem Wasser aus, behandelten das Extract mit Alkohol von 82 p. C., bis dieser nicht mehr bitter wurde, destillirten den Alkohol grösstentheil's ab und liessen durch freiwillige Verdunstung krystallisiren. Durch Pressen, Waschen mit kaltem Wasser, Auflösen in heissem Wasser, Wiederauflösen des beim Erkalten niedergefallnen Berberins und Krystallisirenlassen der filtrirten Lösung erhielten sie das Berberin rein. Die Ausbeute betrug 1,3 p. C. der frischen Wurzelrinde. — Polex erhielt das Berberin indem er die Wurzelrinde mit Weingeist erschöpfte, die Lösungen mit $\frac{1}{4}$ Wasser verdünnte, den Weingeist abdestillirte, das durch Stehenlassen sich ausscheidende Weichharz absonderte, und dann die Flüssigkeit zur Krystallisation verdampfte. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser und wiederholte Krystallisation aus heissem Alkohol wurde das Produkt gereinigt.]

Das Berberin hat folgende Eigenschaften: Trocknes, hellgelbes, aus seidenglänzenden Nadeln bestehendes Pulver, von stark und rein bittrem Geschmacke, geruchlos, gegen Pflanzenfarben — mit Ausnahme einer Grün-

färbung des Lakmus neutral (nach POLEX jedoch die Farbe des durch Kalkwasser gebräunten Kurkumepapiers wiederherstellend), etwas über 100° röthlich beim Erkalten wieder gelb werdend. Durch anhaltende Erhitzung geröthetes Berberin ist nach POLEX in Wasser mit röthlicher Farbe löslich und reagirt nicht sauer, wird aber durch Säuren wieder gelb. Das Berberin giebt bei 100° etwas Wasser ab, schmilzt bei 160—200° und bräunt sich schon etwas ehe es sich zersetzt, bläht sich aber erst bei 220° auf und zersetzt sich vollständig — die Zersetzungsprodukte enthalten Ammoniak. Das Berberin löst sich in 500 Theilen kaltem Alkohol, in jedem Verhältniss kochendem Wasser und Alkohol, gar nicht in Aether; Schwefelkohlenstoff, Steinöl, wenig in Terpentinöl, Levandöl und fetten Oelen. Verdünnte Lösungen sind hellgelb, concentrirte gelbbraun. — Chlor färbt trocknes Berberin blutroth und macht es in Wasser leicht löslich; längere Einwirkung des Chlors auf wässerige Berberinlösung bewirkt Bildung eines schwarzbraunen Niederschlags (welcher geruch- und geschmacklos, in Masser nicht, in Alkohol unvollständig, in Alkalien leicht löslich, also dem Extractabsatz ähnlich ist) und nur unvollständige Entfärbung. Aehnlich wirkt nach POLEX Salpetergas. Brom und Jod wirken nicht ein. Doch fällt Jod nach POLEX die wässerige Berberinlösung mit rother Farbe. Durch Kohle wird das Berberin seinen Lösungen vollständig entzogen (wie die Rhabarbersäure), kann aber durch Alkohol wieder aus derselben gewonnen werden. Organische Säuren lösen das Berberin ohne Veränderung oder Verbindung damit auf; Gerbsäure giebt damit eine braungelbe, in Wasser unlösliche Verbindung, fällt also wässerige Berberinlösung. Concentrirte Salpetersäure löst unter Entwicklung von salpetriger Säure das Berberin mit blutrother Farbe auf, beim Erhitzen tritt allmählige Entfärbung und Bildung von Oxalsäure ein — letzteres leugnet POLEX. Schwefelsäure giebt eine olivengrüne Lösung, aus welcher Wasser eine braune, in Aether und Weingeist unlösliche (nach POLEX in letzterem lösliche), in Alkalien aber auflösliche Substanz fällt. Alle starke, Wasser anziehende Säuren, auch Chlorcalium, fallen das Berberin, unter Beobachtung der geeigneten Vorsichtsregeln krystallinisch, aus seiner wässerigen Lösung. Auch Eisenchlorid, Eisenchlorür, Sublimat, salpetersaures Silber und salpetersaures Quecksilberoxydul geben gelbe Niederschläge, welche nach POLEX nichts als reines Berberin sind. — Alkalien färben das Berberin braun, lösen es auf und geben damit Verbindungen, von denen die Ammoniak- und Natronverbindung krystallisirbar sind, die Kaliverbindung ebenfalls, jedoch nur nachdem sie aus der durch Kochen von Berberin mit Kali erhaltnen harzartigen Masse durch Weingeist ausgezogen ist. Die Verbindungen sind braunroth und werden durch Säuren gelb, in Essigsäure löst sich jedoch die Kaliverbindung ohne Farbenveränderung. Kohlensaure Alkalien und alkalische Erden verdunkeln die Farbe des Berberin ebenfalls. Kalkwasser

und Alaunlösung fällen die wässerige Lösung des Berberin nicht, Barytwasser aber nach einiger Zeit gelb. Viele Metallsalze geben gelbe Niederschläge in der wässerigen Lösung; ausser den bereits oben genannten noch Brechweinstein, salpetersaures Wismuth, salpetersaurer Kobalt, Goldchlorid, Platinchlorid, Kupfervitriol (nach Polex nicht), Nikelsalze. Diese Niederschläge sind, wie schon gesagt, nach Polex reines Berberin; (welcher Angabe jedoch die Analyse des Berberinsilberoxyds widerspricht); essigsaures Blei, Zinkvitriol und Eisenvitriol wirken nicht ein (letzteres nach Polex im Kochen). Cyankalium, Schwefelcyankalium, Cyaneisenkalium, Schwefelkalium, Brom- und Jodkalium geben gelbe (bräunliche und grünliche) Niederschläge — von denen der mit Cyaneisenkalium cyanhaltig ist. Das Berberin besteht nach Buchner aus 61,2 C, 5,5 H, 4,0 N, 29,3 O = $C_{33} H_{36} N_2 O_{12}$; das Atomgewicht = 4124,00, wurde durch Analyse der gelben Silberverbindung, welche 26 p. C. Silberoxyd enthält, bestätigt.

[Hiernach lässt sich eine grosse Aehnlichkeit des Berberins mit der Rhabarbersäure nicht erkennen, trotz des darin aufgefundenen Stickstoffes. Auch das Berberin wird von einem Extractivstoffe begleitet, welcher demselben ziemlich hartnäckig anzuhängen scheint. Das Weichharz von Polex und das Halbharz von Buchner erinnern an ähnliche Zustände des Rhabarberstoffes. Dagegen nähert sich der von Polex angegebene Extractivstoff, in welchen das Berberin an der Luft übergehen soll, sehr dem Extractabsatz. Wir erinnern dabei an das Oxyacanthin von Polex, welches durch Oxydation mittels Salpetersäure in einen dem Berberin sehr ähnlichen Stoff übergeht, also vielleicht das natürliche Radikal des Berberins ist — wodurch die Vermuthung für einen ähnlichen Stoff in der Rhabarber entstehen kann. Wie der von Herberger vor einigen Jahren angekündigte, zweite, gelbe krystallinische Stoff der Berberitzenwurzelrinde beschaffen, ob er dem Oxyacanthin identisch sei, oder nicht, weiss man nicht, da Herberger nichts darüber erwähnt hat *)].

*) In der Wirkung soll das Berberin mit dem Rhein sehr übereinkommen, daher sind beide in unreiner Gestalt vielleicht mit Erfolg anwendbar. Als Farbstoff ist das Berberin bisher nur für Leder in Anwendung gekommen (versteht sich nur in Form eines Decocts der Wurzel). Nach Versuchen von Buchner giebt reines Berberin auf Wolle, Seide, in geringerem Grade auch Leinen und Baumwolle schon für sich gegen Seifenwasser ächte hellgelbe Farben, besonders aber mit Zinnbeize; Kupferbeize bringt grünliche, Galläpfelbeize bräunliche Nüancen hervor, doch sind alle diese Farben gegen directes Sonnenlicht nicht ächt.

Anm. d. Uebers.

4) Plumbagin.

Dieser in der Wurzel von *Plumbago europaea* enthaltene Stoff ist nur von DULONG untersucht. Man erhält ihe am besten aus der Wurzelrinde durch Ausziehung mit Aether, wiederholtes Auskochen des Extracts mit Wasser, wobei das eigenthümliche bleigraue Fett der Wurzel zurückbleibt, und Reinigen des aus den kochend filtrirten Lösungen beim Erkalten niederfallenden gelben Stoffs durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether oder Aetherweingeist.

Das Plumbagin bildet zarte, hochgelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln, oder auch Flocken (wenn es sich aus der gesättigten wässerigen Lösung abscheidet), schmeckt brennend scharf (nach DEROSNE anfangs süsslich), ist neutral, in der Wärme schmelzbar, weiterhin zum Theil in gelben Nadeln sublimirbar, zum Theil zerstörbar ohne ammoniakalische Produkte. Es löst sich wenig in kaltem, reichlich in heissem Wasser, leicht in kaltem und heissem Weingeist und Aether. Von Schwefelsäure und Salpetersäure wird es leicht mit gelber Farbe gelöst und durch Wasser unverändert in gelben Flocken wieder niedergeschlagen. Ammoniak löst das Plumbagin leicht mit rother Farbe auf. Alkalien und Kalk färben die wässerige Lösung des Plumbagins kirschroth — Säuren wieder gelb. Die wässerige Lösung wird von Bleiessig karmoisinroth gefällt, nicht entfärbt, von Kupfervitriol röthlich, von verdünntem Eisenchlorid schmutzigroth gefärbt, von Brechweinstein, Bleizucker, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Gallustinctur nicht verändert.

γ) Unzureichend bekannte Stoffe dieser Abtheilung.

1) Polychroit (Safrangelb). Von dem Farbstoffe der Stigmata des *Crocus sativus* kennt man nur wenig. BOUILLON, LAGRANGE und VOGEL erhielten ihn durch Ausziehung der zur Honigconsistenz abgedampften wässerigen Safraninfusion mit Alkohol von 0,80. Sie gaben ihm den Namen Polychroit, da er in geringer Menge Wasser stark färbt. Er ist gelb, extractartig, hygroskopisch, löslich in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether und Oelen. Am Sonnenlichte wird die wässerige Lösung gänzlich gebleicht. Bei trockner Destillation giebt er ein gelbliches Oel, Gase, Ammoniak und die Kohle ist stickstoffhaltig. Seine Lösung wird von Schwefelsäure blau bis lila gefärbt, von Salpetersäure gegrünt, von Chlor ganz gebleicht, von Kalkwasser gelb, von Barytwasser roth, von schwefelsaurem Eisen dunkelbraun, von Bleizucker nicht, von Bleiessig safrangelb, von salpetersaurem Queck-

silberoxydul roth gefärbt. — [Henry fand, dass der Stoff so noch 20 p. C. flüchtiges Oel enthalte, von welchem man ihn durch Auflösung in Alkalien und Fällung durch Säuren trennen kann. Der reine Farbstoff soll erhalten werden durch Destillation von 1 Theile Safran mit 8 Theilen gesättigter Kochsalzlösung und ½ Theile Aetzkalilauge und Fällung des Rückstandes mit einer Säure. Er soll dann nach dem Trocknen scharlachroth und in Wasser schwer mit gelber Farbe löslich sein]. Ausser seiner Anwendung in den Officinen, wo er auch fast nur als Farbstoff dient, wird der Safran, der Unbeständigkeit seiner schönen Farbe wegen selten benutzt.

[2) Strychnochromin und Strychnerythrin.] Diese beiden Stoffe sind es, denen das Strychnin nach Pelletier und Caventou seine Eigenschaft verdankt, von Salpetersäure gefärbt zu werden. Im Upasgifte sind beide gleichzeitig neben dem milchsauren Strychnin vorhanden; ersterer gewiss auch in der *Angustura* und der Rinde von *Strychnos Pseudochina*, der letztere gewiss auch in den Krähenaugen und Ignazbohnen. Gmelin führt den ersten als harziges Gelb der Flechten auf der falschen Augustura auf, es fragt sich aber doch noch, ob diese Stoffe nur in den Flechten vorhanden sind. — Man kann indessen das Strychnochromin erhalten, wenn man jene Flechte mit Aether erschöpft, dann den Rückstand mit Alkohol auszieht und das alkoholische Extract mit Wasser behandelt, wobei es als ein rothgelbes, geruch- und geschmackloses, in Wasser nicht, in Aether wenig, in Alkohol leicht lösliches neutrales Pulver, welches von concentrirter Schwefels. mit dunkelgrüner Farbe gelöst wird zurückbleibt. Die Lösung wird durch Wasserzusatz und desoxydirende Substanzen entfärbt, auch von selbst in der Wärme unter Bildung eines gelben Absatzes zerstört. Aus der weingeistigen Lösung wird das Strychnochromin durch Salpetersäure sogleich grün gefällt — der Niederschlag scheint eine Verbindung von Salpetersäure mit Strychnochromin zu sein. Schwefelsäure zeigt die Grünfärbung in geringerem Grade. Andre Säuren gar nicht. Mit dem Strychnin zugleich wird das Strychnochromin leicht aufgelöst, aus den Lösungen mit demselben von Basen ausgefällt u. s. w. Die Trennung gelingt nur durch Kohle, welche das Strychnochromin vollständig absorbirt. — Wenn man aus einem Auszuge des Upasgifts, der Krähenaugen u. s. w. durch Digestion mit Kohle das Strychnochromin und dann durch Kalk das Strychnin ausgefällt hat, bleibt in der Lösung das Strychnerythrin, eine gelbe, in Wasser und Alkohol lösliche, weder durch Kohle, noch durch essigsauren Blei fällbare, durch Salpetersäure roth werdende Substanz. — Von diesen beiden Stoffen hat der erstere eine noch grössere Verwandtschaft zum Strychnin, als der letztere; daher fällt das Strychnin aus dem an Strychnochromin so reichen Upasgifte gewöhnlich nur mit Strychnochromin verbunden und frei von Strychnerythrin nieder; ersteres kann man dann durch Kohle entfernen

und so das Strychnin aus dem Upas in einer Reinheit darstellen, welche sonst nicht zu erlangen ist, da man kein Mittel zu vollständiger Trennung des Strychnerythrins vom Strycenin kennt. Gmelin scheint der Ansicht zu sein, dass vielmehr das Strychnerythrin einem Theil von Strychnin die Rothfärbung durch Salpetersäure verdanke.

Hieher würden nun auch wohl die braunen Farbstoffe gehören, welche in unzähligen Pflanzen vorhanden, noch nie rein dargestellt und wie schon gesagt, höchst wahrscheinlich Gemenge von Extractabsatz oder Humin mit andern Stoffen sind — Ferner das Saftgrün, jene durch Auspressung der gegohrnen grünen Beeren von *Rhamnus catharticus* und Abdampfen des Saftes mit Potasche und Alaun erhaltne grüne, in Wasser lösliche Masse; vielleicht erst ein Produkt der Alkalien auf das Gelb und Blau der Beeren. — Der in manchen Wurzeln, Beeren u. s. w. vorkommende blaue oder rothe Farbstoff kommt in seinen Eigenschaften zu sehr mit den Blüthen- und Blattfarbstoffen überein, als dass er davon getrennt werden könnte.]

b) Eigentliche Farbstoffe, nicht reducirbar.

a) In Wasser lösliche, nur rothe und gelbe.

1) Die Farbstoffe des Krapps (*Garance, Madder*, Färberröthe), extractives und harziges Krapproth Bucholz, John, *Erythrodanum* Kuhlmann, Krapproth und Krapprosa Gaultier de Claubry und Perzoz, Alizarin und Purpurin Colin und Robiquet, Joss, Krapproth, Krapppurpur und Krapporange Runge; Xanthin Kuhlmann, Krappgelb Runge.

[Die Wurzel der *Rubia tinctorum* ist schon seit sehr langer Zeit zum Färben angewendet, auch in Hinsicht ihrer Zusammensetzung sehr häufig untersucht worden, doch ist die Kenntniss der Krappfarbstoffe erst in neuerer Zeit beträchtlich gefördert worden. Bucholz unterschied in derselben bereits zwei verschiedne Arten von Roth, ein extractives und ein harziges, ersteres aus dem Wasserextracte des Krapps durch Weingeist ausgezogen, letzteres durch Auswaschen des alkoholischen Extracts mit Wasser dargestellt — ersteres braunroth, bitter, in Wasser löslich, letzteres manganroth, in Wasser unlöslich. Kuhlmann sah ein, dass diese Farbstoffe, — welche lange als wirklich im Krapp vorhanden galten, Gemenge seien und stellte, indem er zugleich durch kaltes Wasser aus der Krappwurzel ein gelbes Pigment (Xanthin) auszog, ein krystallinisches in Wasser und Weingeist lösliches Krapproth (*Erythrodanum*) dar, indem er die durch kaltes Wasser von

Krappgelb befreite Wurzel mit Wasser auskochte, das Decoct durch Schwefelsäure fällte, den Niederschlag mit Alkohol auszog, aus der Flüssigkeit durch kohlensaures Kali die Schwefelsäure entfernte, filtrirte und abdampfte. Dieses Krapproth wird durch Alkalien violett, wie das harzige Roth von Buchholz. Zenneck befolgte ganz die vorige Methode, nur liess er, um weniger Krapproth, welches in zuckerhaltigem Wasser sehr löslich sein soll, das Krapppulver erst mit Ferment gähren, ehe er es mit Wasser auswusch und weiter behandelte. Zenneck's Produkt reagirte schwach sauer]. — Auch diese Resultate genügten nicht und Colin und Robiquet suchten zu zeigen, dass ihr Alizarin das reine Krapproth sei. Sie macerirten Krapp mit Wasser, versetzten das in der Flüssigkeit entstandne Coagulum mit Alaun, dann mit Kali, zogen den niedergefaltem Lack mehrmals mit Alkohol aus, destillirten $\frac{4}{5}$ der Tinctur ab, fällten den Rückstand durch verdünnte Schwefelsäure, wuschen den Niederschlag aus und reinigten ihn durch Sublimation. [Durch Maceration des Krapps mit Alaunlösung und Fällung des Auszugs durch Schwefelsäure erhielten sie einen zweiten etwas rötheren Niederschlag, welcher ebenfalls sublimirbar war und Purpurin *) genannt wurde, von dem sie aber selbst später zweifelten, ob er eigenthümlich oder nur eine von der Darstellungsweise abhängige Modification des Alizarins sei **). Indessen wird das Alizarin durch Alkalien blau, das Purpurin kirschroth, was schon einen wesentlichen Unterschied andeutet ***). Köchlin versuchte vergebens zu zeigen, dass diese Farbstoffe nicht an sich flüchtig seien, son-

*) Berzelius scheint im Irrthum zu sein, wenn er glaubt, Robiquet habe einen Krapplack Purpurin genannt; er hat übersehen, dass R. den Krapplack durch Schwefelsäure zersetzt. Anm. d. Uebers.

**) Eine ganz ähnliche Methode wendet Joss zu Darstellung des Alizarins an; er fällt aber den Auszug mit kohlensaurem Natron, zieht den gefällten Krapplack (Thonerde, Krapproth) mit Schwefelsäure und Alkohol aus, dampft die Tinctur ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und löst ihn mehrmals mit Alkohol auf. Das durch Verdunstung erhaltene gelbrothe Pulver ist aber natürlich ein Gemenge, in welchem das Krappgelb selbst nur dann fehlt, wenn es vorher durch Auswaschen des Krapps entfernt wurde. Man weiss aber nicht genau, wie oft und wie lange Krapp mit kaltem Wasser macerirt oder gewaschen werden muss, um alles Krappgelb zu entfernen. Anm des Uebers.

***) In der That hat sich auch erwiesen, dass das Purpurin mit dem Krapppurpur Runge's sehr nahe übereinkommt. Das durch Auflösen in Aether gereinigte Purpurin löst sich nämlich in heissem Wasser mit weinrother Farbe, in Alkalien mit rother, in kochender Alaunlösung mit rosenrother Farbe. Die alkalische Lösung wird von Erden, die letztere Lösung von kohlensaurem Natron roth gefällt. Schwefelsäure giebt eine rothe, durch Wasser in dunkelgelben Flocken fällbare Lö-

dern nur in sofern sie stets ein flüchtiges Harz beigemengt enthalten, welches sie mit in die Höhe reisse]. — Robiquet, welcher selbst fand, dass das Alizarin oft noch durch phosphorsauren Kalk und einen öligen Körper verunreinigt sei, empfahl auch später zu Darstellung des Alizarins die Krappwurzel erst durch kaltes Wasser vom Krappgelb zu befreien, dann mit Alkohol auszuziehen, das Extract durch Aether von Oel zu befreien und aus dem getrockneten Rückstande durch vorsichtige Erhitzung das Alizarin zu sublimiren, welches dann lange gelbrothe Nadeln oder Flocken bildet. In diesem Zustande kommt es sehr mit dem Krapproth Runge's überein; es ist lebhaft rothgelb, bildet lange Nadeln, ist geruch- und geschmacklos, neutral sublimirbar, jedoch nicht ohne alle Zersetzung, welche daher durch Vorsicht möglichst vermindert werden muss; es löst sich fast nicht in kaltem, besser in kochendem Wasser mit Rosafarbe, in 212 Th. kaltem Aether — letztere Lösung ist orange. Schwefels giebt eine bluthrothe Lösung, auch Salpetersäure und Salzsäure lösen es auf, wirken aber etwas zersetzend. Aetzende und kohlensaure Alkalien geben violette Lösungen, Erden blaue Niederschläge, Alaunerde einen rothen, Metallsalze bräunlichrothe Dieses Alizarin besteht aus 71,1 C, 3,7 H, 25,2 O, doch hat die Analyse wenig Werth, da das Alizarin wahrscheinlich nicht ganz rein ist, indem es zwar unter allen Stoffen des Krapps der einzige in Krystallen sublimirbare, aber nicht der einzige sublimirbare ist, wie Runge zeigte. — Ein weniger reines, alle sublimirbare und durch Schwefelsäure nicht zerstörbare Stoffe des Krapps enthaltendes Produkt, erhält man in reichlicher Menge, wenn man Krapp mit concentrirter Schwefels. bei +70° behandelt, bis alle andere organische Substanzen verkohlt sind und diese schwefelsaure Krappkohle, wie man sie nennt, der Sublimation unterwirft. — Gaultier de Claubry und Perzoz, welche mit Robiquet'schem Alizarin keine ächten Farben zu erzeugen vermochten, was wahrscheinlich in Mängeln der Darstellung seinen Grund hatte, entfernten sich wieder mehr von der Wahrheit, indem sie aus dem durch Wasser von Krappgelb befreiten Krapp folgendergestallt zwei Farbstoffe darstellten. Sie versetzten das mit Wasser angerührte Krapppulver mit Schwefelsäure, erhitzten durch Dampf, bis alles Gummi (in welchem sie ein Haupthinderniss der Reindarstellung des Farbstoffs sahen) in Zucker verwandelt war, entfernten dann den Zucker durch Waschen mit kaltem Wasser, macerirten den Rückstand mit kohlensaurem Natron, und fällten aus der Lösung durch Schwefelsäure den rothen Farbstoff, welchen sie durch Wiederauflösen in Alkohol reinigten. Aus dem Krapprückstande zog heisse

---

sung. Das P. soll in der Wärme schmelzen und sich zu rothen Nadeln, welche sich nur in Alkalien mit violetter Farbe lösten, sublimirbar sein. Anm. des Uebers.

Alaunlösung den rosenrothen Farbstoff aus und liess ihn bei Zersetzung mit einer Säure fallen. Der rothe Farbstoff war braunroth, löste sich in Alkalien mit rother Farbe, fällte Thonerdesalze, gab in der Hitze Spuren von Alizarin, zersetzte sich aber sonst ganz — er war also offenbar ein Gemenge. Dagegen kommt der rosenrothe Farbstoff, welcher sich in ätzenden Alkalien mit violetter, in kohlensauren mit rosenrother Farbe, auch in Alaun auflöst, in der Hitze ebenfalls ein rothes Sublimat giebt und sich namentlich in einer Auflösung von Zinnoxydul in Kali sehr leicht auflöst, dem reinen Runge'schen Krapppurpur sehr nahe. — Am vollständigsten scheint aber in neuerer Zeit Runge die einzelnen Krappfarbstoffe isolirt zu haben. Er nimmt deren folgende fünf an, von denen jedoch nur die drei ersten beim Krappfärben in Betracht kommen.

1) Krapppurpur, im Wesentlichen übereinkommend mit Robiquet's Purpurin, wird dargestellt durch Kochen des mit lauem Wasser ausgewaschenen Krapps mit Alaunlösung, Fällen der von dem gebildeten braunrothen Absatze gesonderten Lösung durch Schwefelsäure, Aussüssen des Niederschlags mit salzsäurehaltigem Wasser, Ausziehen mit Alkohol von 90 p. C., Abdampfen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Er ist ein orangefarbiges, krystallinisches Pulver, welches in der Wärme schmilzt und zum Theil als rothes Pulver oder zähe Masse sublimirt, aber nie ohne theilweise Zersetzung. Löst sich schwer in kaltem, besser in heissem Wasser mit dunkelrosenrother Farbe, (beim Erkalten fällt nichts nieder), in Weingeist und Aether mit orangegelber Farbe, in kochenden verdünnten Säuren mit gelber, aber mit hochrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, die schwefelsaure Lösung wird von Wasser gelb gefällt; giebt mit ätzenden und kohlensauren Alkalien prächtig kirschrothe Lösungen, wird von kochender Alaunlösung aufgelöst, von Kalkwasser erst, nachdem aller Kalk als Lack niedergefallen ist. Kattun wird davon hochroth, bis braunroth gefärbt. Kocht man den Krapppurpur mit Wasser und Kreide, so verbindet er sich ganz mit letzterer.

2) Krapproth, wesentlich mit Robiquet's Alizarin übereinstimmend. Wenn man den bei Darstellung des Krapppurpurs gebildeten braunrothen unlöslichen Absatz mit schwacher Salzsäure kocht, auswäscht, mit siedendem Alkohol auszieht, die Tinctur abdampft, und den mit Weingeist abgewaschnen orangegelben Rückstand durch Kochen mit Alaunlösung und Wiederauflösen in Aether reinigt, erhält man ein braungelbes, krystallinisches Pulver, welches sich in der Hitze bei gehöriger Vorsicht wiederholt zu glänzend orangefarbigen Nadeln sublimiren lässt, sich in kaltem Wasser schwer, in heissem mit dunkelgelber Farbe (beim Erkalten fallen gelbe Flocken nieder), in Alkohol und Aether mit röthlichgelber, in verdünnten Säuren mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit ziegelrother, in Aetz-

kali mit veilchenblauer, in kohlensaurem Natron mit rother, in Ammoniak mit purpurrother, in Kalkwasser unter Bildung eines blauen Lacks ebenfalls mit purpurrother Farbe, in Alaunlösung aber gar nicht auflöst, Kattun aber ziegelroth bis dunkelroth färbt. Kocht man Krapproth mit Wasser und Kreide so erhält man eine rothe Lösung.

3) Krapporange. Dieser Farbstoff, welcher mehr oder weniger allen frühern Krapprothen beigemengt ist, lässt sich durch 16ständige Maceration der abgespülten und zerkleinerten Krappwurzel mit ihrem 8fachen Gewichte Wasser bei 12° R. ausziehen — jedoch nicht ohne Antheile auch der andern Stoffe. Man lässt die Auszüge absetzen, giesst klar ab und filtrirt die von einer Menge feiner orangegelber Kryställchen schillernde Flüssigkeit durch feines Papier. Den Filterinhalt löst man in kochendem Weingeist, lässt erkalten, und wäscht das ausgeschiedene, gelbe, krystallinische Pulver mit kaltem Alkohol bis es sich mit rein gelber Farbe in Schwefelsäure auflöst. Das Krapporange ist in der Hitze ebenfalls zum Theil sublimirbar, aber nicht krystallinisch, es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser mit gelber Farbe, in Alkohol (nur heissem) und Aether desgleichen, letztere Lösungen werden bei Wasserzusatz schillernd. Mit Säuren, auch concentrirter Schwefelsäure giebt es gelbe, mit Kali dunkelrosenrothe, an der Luft orange werdende mit kohlensaurem Natron orangefarbige, mit Ammoniak braunrothe, mit siedender Alaunlösung gelbe Lösungen und färbt sich durch Kochen mit Kalkwasser gelblich unter Aufhebung des Färbevermögens; Kattun färbt es orange. [Diese drei Farbstoffe, welche sämmtlich sublimirbar, in ätzenden und kohlensaure Alkalien, Wasser, und Weingeist und Aether löslich, durch Schwefelsäure nicht zerstörbar sind, bilden nach Runge in verschiedenen Verhältnissen gemengt alle früheren Krappfarbstoffe. Namentlich scheint das Krapporange früher ganz übersehen worden zu sein. Robiquet glaubt jedoch, dasselbe schon früher gesehen zu haben. Er führt auch an, dass man durch Maceration des holzigen Marks der Krappwurzel mit Aether, Abdestilliren des Aethers und Erkaltenlassen eine orangegelbe Masse erhalte, welche in der Wärme sich zum Theil krystallinisch sublimirt, in Wasser, selbst heissem, äusserst wenig, in kaltem Alkohol fast nicht, in heissem Alkohol und Aether mit goldgelber Farbe, in Essigsäure wenig, in Schwefelsäure mehr, durch Wasser in gelben Flocken fällbar, in Kali mit rosenrother, in Ammoniak mit braunrother Farbe löslich ist, also dem Krapporange Runge's nahe kommt — Uebrigens ergiebt sich aus der Darstellung Robiquet's, dass dessen Alizarin mit dem sublimirten Krapproth Runge's gleich ist; dagegen fragt es sich, ob Robiquet's Purpurin oder Runge's Krapppurpur reiner sei. Krapporange könne nicht wohl in einem von beiden vorhanden sein, da es durch das Auswaschen mit heissem Wasser entfernt werden müsse, auch in verdünnter Schwefelsäure löslich sei.]

4) Krappgelb, früher schon von Lagier in dem durch Aether von Fett befreiten, alkoholischen Krappextracte bemerkt. Wird nach Runge gewonnen, wenn man den kalten wässerigen Auszug des Krapps durch Kalk fällt, den Niederschlag mit Essigsäure behandelt, der Lösung durch gebeizte Wolle alle Reste der andern Krappfarbstoffe entzieht, abdampft, den Rückstand in Alkohol löst, die Lösung durch Bleizucker löst, den scharlachrothen Niederschlag auswäscht und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Es bildet ein gelbes, gummiartiges, in Wasser und Weingeist leicht lösliches Extract, welches als Farbstoff nicht anwendbar ist. — [Kuhlmann's Xanthin war ein Gemenge von Krappgelb und Krapporange. Er stellte es dar, indem er das alkoholische Krappextract mit Wasser auszog, die Lösung durch Bleizucker, und nach Abfiltrirung des Niederschlags durch Barytwasser fällte, den erhaltnen rothen Barytniederschlag aber durch Schwefelsäure zersetzte u. s. w. Es war ein gelbes, bittersüsses, sehr lösliches Extract, welches mit Basen rothe Verbindungen gab und von Schwefelsäure grün gefärbt wurde. Berzelius erhält denselben Stoff, indem er das zweite Mal mit Bleiessig, statt mit Barytwasser fällt, den rosenrothen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das aus dem Filtrate erhaltne Extract mit Alkohol oder Aether auszieht.]

5) Krappbraun, ein in Wasser und Weingeist unlösliches schwarzbraunes, sich mit Zeugen nicht verbindendes Extract. — Diese beiden letzteren Stoffe färben zwar für sich nicht eigentlich, wirken aber doch auf die Nüancen beim Krappfärben ein. Das Krappbraun scheint ein Extractabsatz, vielleicht Produkt der andern Krappfarbstoffe zu sein.

[Hiernach schien nun die Kenntniss der Krappfarbstoffe sehr bedeutend gefördert zu sein; und sie ist es auch, aber nicht bis zur Hebung aller Zweifel Zu solchen giebt das Verhalten des Purpurins in der Hitze, der merkwürdige Widerspruch, dass sich das in Alaun unlösliche Alizarin eine so feste Thonerdeverbindung giebt, während das in Alaun lösliche Purpurin durch die Seifenpassagen beim Färben leicht ausgetrieben wird u. s. w. Anlass. — In der That haben auch Schwartz und Schlumberger neuerdings wieder zu zeigen versucht, dass der Krapp nur einen rothen Farbstoff enthalte, wenigstens nur einen, der sich auf den Zeugen befestige. Sie zogen zu dem Ende ächt krapproth gefärbte Zeuge mit einem Gemenge von 1 Theil Schwefelsäure und 10 Theilen Alkohol im Kochen bis zur vollständigen Entfärbung aus. Die gelbe bis orangerothe Lösung wurde durch Ammoniak von Schwefelsäure befreit, bis eine constante violette Färbung eintrat, nach dem Erkalten decantirt, aufgekocht, mit Wasser verdünnt und abgedampft. Die Lösungen des Extracts färbten unmittelbar ächt — kurz waren in jeder Beziehung wie Krapp selbst zu gebrauchen. Aus einem durch

das Färben erschöpften Krapp zog zwar schwefelsäurehaltiger Alkohol noch ein braunrothes Extract aus, welches aber schmutzig und unächt färbte. Aber auch das auf gleiche Weise aus frischem Krapp erhaltne Extract färbte für sich nicht ächt. Der Grund hiervon scheint sich jedoch dadurch zu ergeben, dass man bei vergleichender Prüfung der auf diese Art aus einer avivirten und einer nicht avivirten Zeugprobe erhaltnen Extracte fand, dass beide zwar in der Hitze Alizarin gaben, dass aber das erstere nicht in Wasser löslich war und bei der Erhitzung unerträglichen Fettgeruch entwickelte — wovon das zweite das Gegentheil zeigte. Schwartz glaubte demnach, die Aechtheit der Farbe beruhe darauf, dass sich der Krappfarbstoff innig mit einer Fettsäure verbinde. Schlumberger ist dagegen der wohl richtigeren Ansicht, dass der Krappfarbstoff sich während des Färbens oxydiren, also vor dem Färben reducirt sein müsse; der schwefelsaure Alkohol reducire ihn wieder, löse ihn auf und liefere ihn so im reducirten, unmittelbar zum ächt Färben tauglichen Zustande; dagegen fände der schwefelsaure Alkohol in der Wurzel schon den reducirten Farbstoff, verändere ihn also wahrscheinlich weiter und mache ihn zum Färben untüchtig. Für diese letztere Ansicht sprechen mehrere Beobachtungen: Es ist bekannt, dass die frische, eben aus dem Boden gegrabne Krappwurzel auf den Schnittflächen gelb erscheint, aber durch Berührung mit der Luft roth wird. Namentlich zeigt sich diess an dem Krapppulver, welches bei Luftzutritt allmählig Feuchtigkeit und wahrscheinlich auch Sauerstoff anzieht, dunkler und schwerer wird; diess geht nach Umständen 1 — 3 Jahre fort, dann bemerkt man wieder eine Abnahme des Gewichts, es entwickelt sich Kohlensäure und ein weiniger Geruch, später auch Essigsäure und dabei steigt das Färbevermögen des Krapps ausserordentlich. Diese Annahme erklärt wenigstens sehr gut die vorhandnen Erfahrungen über Einfluss des Alters, der Einsammlungsart, Zubereitung und Aufbewahrung, so wie auch zum Th. des Kalkgehalts der Krappwurzeln auf das Färbevermögen. Sind damit auch die frühern Erfahrungen keineswegs widerlegt, so erhellt doch daraus, wie viel noch an dieser höchst interessanten Wurzel zu studiren übrig ist *].

*) In physiologischer Hinsicht haben die rothen Krappfarbstoffe die merkwürdige Eigenschaft, sich gern mit Eiweiss, Käsestoff, namentlich aber mit phosphorsaurem Kalk zu verbinden. Davon hängt es ab, dass sich bei Ernährung von Thieren mit Krappwurzeln die Knochen roth färben, der Urin rothgelb wird und bei Ammoniakzusatz gefärbten phosphorsauren Kalk fallen lässt, die Milch sich ebenfalls roth färbt. Krappwurzeln färben die Milch gelb und bedecken sie mit einer Ausscheidung von gefärbtem Käsestoff. Eiweisslösung löst Krapproth auf, in der Hitze oder durch Chlorcalciumzusatz entsteht ein rothes Coagulum, setzt man aber erst phosphorsaures Ammoniak und dann Chlorcalcium

2) Luteolin.

Der Wau — (*Reseda luteola*, *Gaude* oder *Vaude*, *Weld*) enthält nach Chevreul einen eigenthümlichen gelben Farbstoff, welcher sich durch Sublimation darstellen lässt. Er bildet theils lange, durchsichtige, blassgelbe, theils kürzere, dunkelgelbe Nadeln, ist in der Hitze ohne Zersetzung flüchtig, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether mit schwacher Farbe, wird von concentrirter Salpetersäure mit Orangefarbe, von Alkalien und Kalk mit goldgelber Farbe gelöst. Letztere Lösung wird jedoch an der Luft allmählig grünlich und bräunlich. Die Lösung wird von Bleizucker, Alaun, essigsaurem Kupferoxyd gelb, von schwefelsaurem Eisenoxyd grünlichbraun gefällt. — Auch aus diesem Farbstoffe bereitet man durch Verbindung mit Thonerde einen gelben Lack — das sogenannte Schüttgelb. Gebeizte Zeuge, namentlich Seide färben sich in der Auflösung des Luteolins goldgelb.

3) Morin

Aus dem wässerigen concentrirten Infusum des Gelbholzes (*bois jaune*, *old fustic* von *Morus tinctoria*) setzt sich beim Erkalten ein gelbes

---

zu, so fällt phosphorsaurer Kalk mit dem Farbstoff nieder. Urin zieht ebenfalls die Farbstoffe aus dem Krapp aus. Von diesen Eigenschaften ging man aus, als man *Rubia* gegen Knochenkrankheiten im Gebrauch zog. — Weit wichtiger ist der Krapp als Farbstoff. Die Aechtheit der durch denselben, namentlich auf Baumwolle, erzeugten Farben ist bekannt, namentlich das sogenannte Türkischroth. Nach dem oben Erwähnten wird es nicht verwundern, dass man auch über die verschiednen Färbeprocesse beim Krapp noch nicht vollständig im Klaren ist, indessen hat die Wichtigkeit der Sache so viele Versuche ins Leben gerufen, dass dadurch ein Menge einzelner Punkte zur Sprache gebracht worden sind, welche für die Theorie des Färbens im Allgemeinen grosse Wichtigkeit erlangen können. Wir werden darüber in dem Anhange von der Färberei das Nothwendigste beifügen. Die übrigen Bestandtheile des Krapps und die verschiednen Sorten desselben werden in der letzten Abtheilung erörtert. Hier nur noch die Bemerkung, dass man unter Krapplack, *Carmin de garance*, Verbindungen der rothen Krappfarbstoffe mit Thonerde versteht, welche den Farbstoff behufs andrer Zwecke, als des eigentlichen Färbens, passend fixiren. Bei dessen Bereitung, wozu eine grosse Menge Vorschriften existiren, kommt es hauptsächlich darauf an, die rothen Farbstoffe möglichst frei von den gelben und andern fremden Stoffen an die Thonerde zu binden. Specielle Erörterungen dieses Gegenstandes gehören in die technische Chemie.

Anm. des Uebrs.

Pigment ab, welches sich in Aether auflöst und aus demselben krystallisirt. Es löst sich auch in Alkohol, am wenigsten in Wasser. Die gelben Krystalle stellen die Farbe des gebräunten Curcumepapiers wieder her, sie schmelzen in der Hitze zu einen röthlichen Fluss, zersetzen sich und geben ein rothgelbes Destillat, welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Das Morin wird von kochender Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt. Die wässerige Lösung wird durch Einwirkung des Sauerstoffs roth, durch concentrirte Schwefelsäure intensiver gelb, durch Salpetersäure trübe und röthlich, durch Alkalien und Erden schön gelb, ohne Trübung, durch Alaun grünlich gelb. Hausenblasenlösung erzeugt eine Trübung, schwefelsaures Eisenoxyd graugrüne Färbung und Fällung, essigsaures Kupferoxyd wirkt nicht ein. — Eine Modification des Morins (*Morin blanc* von Chevreul) wird durch Aether aus dem im Innern der Gelbholzscheite vorkommenden fleischfarbigen Pulver durch Aether ausgezogen; sie krystallisirt ebenfalls, ist aber durch Auswaschen mit Wasser fast farblos zu gewinnen und färbt sich mit schwefelsaurem Eisenoxyd granatroth. — Beim Färben geben das gelbe, das an der Luft roth gewordene und das weisse Morin verschiedene Nüancen.

4) Quercitrin.

Die Quercitronrinde (*Quercitron*, die innere Rinde der *Quercus nigra*) enthält einen gelben Farbstoff, welcher aber von eisengrünendem Gerbstoff und Absatz (braunem Farbstoff) sehr hartnäckig begleitet wird, daher man am Besten thut, letzteren erst durch thierische Haut oder durch Leimlösung zu entfernen. Der Farbstoff setzt sich nach Chevreul bei vorsichtiger Concentration des wässerigen Infusums in kleinen, leichten, glänzenden, dem Musivgolde ähnlichen blassgelben Schuppen von schwach saurer Reaction ab. Er ist in Wasser, Alkohol, auch wenig in Aether löslich, schmilzt in der Wärme und giebt neben andern Zersetzungsprodukten auch ein Destillat, welches zu gelben Krystallen von unverändertem Quercitrin erstarrt. Die wässerige Quercitrinlösung röthet sich an der Luft, wird von Salpetersäure orangeroth, von Alkalien grünlich, von Alaunlösung schön gelb gefärbt, aber nicht gefällt, von Zinnchlorür, essigsaurem Kupferoxyd, Bleizucker gelb, von schwefelsaurem Eisenoxyd olivengrün gefärbt und gefällt, von Hausenblasenlösung nicht verändert. Schwefelsäure löst das Quercitrin mit grünlichrothgelber Farbe auf; die Lösung wird durch Wasser getrübt. Aus der Auflösung des Quercitrins in Alaun fällt kohlensaures Kali einen gelben Lack.

5) Sumachgelb.

Das Holz von *Rhus cotinus* (*Rh. coriaria*), das sogenannte Fisetholz (*fustet*, *young fustic*) giebt durch Abdampfen des wässerigen Auszugs ein

glänzend gelbes, etwas grünliches, wie es scheint, der Krystallisation fähiges, in Alkohol, Aether und Wasser lösliches Extract, — welches aber noch Gerbstoff enthält, daher von Leimlösung gefällt, von Eisenoydsalzen grün gefärbt und gefällt wird. Dasselbe lösst sich in Schwefelsäure mit braunrother Farbe; die wässerige Lösung wird durch Alkalien roth, durch Alaun und Zinnchlorür höher gelb gefärbt, durch Bleizucker und essigsaures Kupferoxyd gelb gefällt.

6) Orellin.

Orleans (*roucou, rocou, Anotta*) ist eine aus dem feuerrothen Fleische, welches die Samen der *Bixa Orellana* bedeckt, bereitete Farbstoffmasse *), welche nach Chevreul zwei Farbstoffe, einen rothen und einen gelben, enthält und zwar bei besserer Qualität mehr gelben, als rothen, welcher letzterer wahrscheinlich erst aus dem gelben entstanden ist. Der gelbe löst sich in Wasser, Alkohol, wenig in Aether und färbt mit Alaun gebeizte Seide gelb. Der rothe löst sich wenig in Wasser, gut in Alkohol, Aether und Kalilauge mit feuerrother Farbe. — Die ganze Masse bildet braune, innerlich rothgelbe Kuchen, welche sich in Wasser wenig, besser in Alkohol und Aether, auch in Oelen mit rothgelber bis rother Farbe lösen. Durch Abdampfung der alkoholischen Lösung und Behandlung des Rückstandes mit Aether erhält man ein rothbraunes, weiches, klebriges, in der Wärme schmelzendes und wie Harz brennbares Extract. Schwefelsäure färbt den Orleans blau, grün, endlich violet (wie Polychroit), Salpetersäure wirkt wenig ein, in geringer Menge giebt sie jedoch ein grüngelbes, in der Wärme detonirendes dickliches Gemenge, Salzsäure bewirkt eine blaurothe Färbung. Alkalien lösen Orellin mit dunkelrother Farbe und Säuren fällen die Lösung pomeranzengelb. Die wässrige Orleanslösung wird von Zinnchlorür, Bleizucker rothgelb, von schwefelsaurem Kupferoxyd braungelb, von Alaun dunkelziegelroth gefällt.

β) In Wasser unlösliche.

7) Alkannin (Alkannaroth, Anchusasäue, *Pseud-Alkannin* John, *Anchusic acid*).

[Die Alkannawurzel (*Anchusa tinctoria, Orcanette* enthält einen rothen, harzigen Farbstoff, welchen Pelletier gewisser Analogien wegen *acide anchusique* nannte und Thomson unter die Fettsäuren stellte; beides mit Unrecht.]

*) Man pflegte dieselbe sonst durch Zerstampfung der Samen und Einweichen mit Wasser, Kneten und Abpressen — wobei der Farbstoff in Wasser suspendirt mit abläuft — und Wiederholung der Behandlung,

Er ist zuerst von JOHN, später von PELLETIER untersucht worden. Man kann ihn direct aus der Wurzel mit Aether ausziehen, oder auch die vorläufig mit reinem Wasser erschöpfte Wurzel mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron behandeln und die Auflösung dann durch eine Säure fällen. Er bildet eine dunkelrothe Masse von harzigem Bruche, wird in der Wärme weich, lässt sich weiterhin zu einem kleinen Theile in violetten Dämpfen unverändert sublimiren, wird aber zum grössten Theil zersetzt, ohne ammoniakalische Produkte zu liefern. Er löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und Oelen mit rother Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser nicht gefällt; kocht man sie dann anhaltend, so wird sie blaugrün, und hinterlässt dann beim Abdampfen eine schwarze Masse, welche sich in Wasser und wenig in Alkohol mit lila Farbe, in Terpentinöl mit blauer Farbe, schwer in Alkalien auflöst, in ihrer Lösung durch Chlor roth, durch Alkalien blau wird. Durch sehr anhaltendes Kochen des festen Farbstoffs mit Wasser geht eine ähnliche Veränderung vor. Das Alkannaroth löst sich in Schwefelsäure mit amethystrother Farbe, wird von Salzsäure nicht angegriffen, von Salpetersäure nur im Kochen in Oxalsäure und bittre Substanz verwandelt. Alkalien in Ueberschuss geben blaue Lösungen; sind sie nicht im Ueberschuss, blaue schwerlösliche Verbindungen; noch schwerlöslichere die alkalischen Erden. Alle diese Verbindungen lösen sich mit blauer Farbe in Aether und durch Säuren lässt sich der Farbstoff aus diesen Lösungen in reinster Gestalt mit rother Farbe abscheiden. Die Lösung des Alkannaroths wird von Zinnchlorür carmoisinroth, von Bleiessig blau, von Eisensalzen dunkelviolet, von Quecksilberchlorid fleischfarbig, von Alaunlösung gar nicht gefällt. Das Alkannaroth besteht nach PELLETIER aus 71,2 C, 6,8 H, 22,0 O. — Die Alkanna wird in den Officinen zu Färbung der Salben und Oelen benutzt.

8) Carotin.

[WACKENRODER erhielt diesen Farbstoff aus den Möhren durch Ausziehung mit Aether, Behandlung des Rückstands mit Fliesspapier und Waschen

---

nachdem der Samenrückstand vorher der Gährung unterworfen worden ist, Sieben, Absetzenlassen des Farbstoffs und Eintrocknen desselben darzustellen. Der Orleans bildet so harte, braunrothe, in Blättern gewickelte Kuchen. Eine mehr teigige neuerdings in den Handel gekommene Sorte ist ergiebiger und scheint durch blosses Abwaschen der Kerne mit Wasser, Fällung des Farbstoffs mit Essigsäure, Auspressen und Trocknen desselben dargestellt zu sein. Der Orleans wird nicht selten mit Ziegelmehl u. s. w. verfälscht, was man leicht durch Einäscherung erkennt; reiner, guter Orleans soll nicht mehr als 13 p. C. Asche hinterlassen. Anm. des Uebers.

mit Ammoniak, welches ein begleitendes Oel aufnimmt, Wiederauflösung des Carotins in Alkohol, Vermischung mit etwas Aether und freiwillige Verdunstung. Es bildet kleine rubinrothe, geschobne vierseitige Täfelchen, ist geruch- und geschmacklos, neutral, wird in der Wärme weich, schmilzt aber nicht, ist nicht flüchtig, und verbrennt ohne Rückstand. Es löst sich nicht in Wasser, auch in absolutem Alkohol und Aether nur bei Anwesenheit von etwas fettem oder flüchtigem Oele, dagegen leicht in Oelen, in Alkalien und Essigsäure gar nicht. An der Luft verändert es sich für sich nicht, die Auflösung in Oelen entfärbt sich aber allmählig, so wie die Oele ranzig werden, daher liefern nur frische Möhren Carotin.]

9) Carthamin John's (Safflorroth, *rouge vegetal*, Carthaminsäure Doebereiner's).

Unter Safflor (*Carthame, Safflower*) versteht man die gleich nach dem Aufbrechen der Blüthen gesammelten, von Staubfäden und Kelchblättern möglichst befreiten, durch Wasser von dem unbrauchbaren, extractiven, gelben Farbstoffe befreiten und bei gelinder Wärme getrockneten Blumenblätter des *Carthamus tinctorius*. Der rothe Farbstoff wurde zuerst von Dufour und Marchais, später von John und Döbereiner untersucht. Er scheint bei der Behandlung mit Wasser zum Theil mit dem gelben Farbstoffe verloren zu gehen, daher dann der Safflor reicher an Roth erscheint, wenn man, wie Dufour den Safran erst mit Wasser in einem Sacke so lange auslaugt, als das Wasser noch gefärbt wird, dann den Rückstand mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali macerirt und die erhaltne gelbe Lösung mit einer Säure fällt. Am schönsten fällt das Carthamin aus, wenn man Weinsäure, Essig, Citronensaft (nach Scheffer auch Vogelbeerensaft) oder am besten farblose Citronensäure (nach Döbereiner) anwendet. Das Verfahren von Dufour, während der Fällung Baumwolle in die Lösung zu legen, um so den Farbstoff darauf niederschlagen zu lassen, worauf er aus der abgespülten Baumwolle nochmals mit kohlensaurem Natron ausgezogen und durch Säure gefällt werden muss, gewährt hinsichtlich der Reinheit keinen Vortheil. Dagegen ist es gut, nach Döbereiner dem Wasser, womit man das Safflorgelb auszieht, etwas Essigs, zu zusetzen, wodurch der Verlust an Carthamin sehr vermindert wird. — Das so erhaltne Carthamin (welches, mit Talkpulver angerieben, die schönste rothe Schminke, *rouge en feuilles, d'Espagne, de Portugal* darstellt) ist pulvrig, dunkelroth (mit goldgrünem Schimmer), zersetzt sich in der Hitze ohne stickstoffige Produkte, röthet feuchtes Lackmuspapier, löst sich in Wasser, Oelen und verdünnten Säuren gar nicht, wenig in Alkohol und Aether mit rother Farbe; die rothe Lösung wird beim Erhitzen pomeranzengelb und bleicht sich leicht im Sonnenlichte. Alkalien, auch

kohlensaure, lösen das Carthamin mit gelber Farbe, im Ueberschuss zerstören sie es aber. Döbereiner giebt an, dass er eine in feinen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirte Verbindung des Carthamins mit Natron erhalten habe.

10) Chicaroth.

[Die südamerikanischen Indianer ziehen aus den Blättern der *Bignonia Chica* einen zimmtrothen Farbstoff aus, welcher durch Auflösen in Weingeist, Filtrirten und Abdampfen nach Boussingoult als krystallinisches, glänzendes Pulver erhalten wird. Er wird in der Hitze ohne Ammoniakentwicklung zerstört, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist mit rubinrother Farbe, wenig in Oelen (mit denen es die Wilden zu einer Salbe verbinden); Essigsäure giebt eine dunkelgelbe, Salzsäure eine gelbe, Ammoniak eine pomeranzengelbe, kohlensaure Alkalien rothe, durch Säuren fällbare Lösungen; Chlor, concentrirte Schwefelsäure und concentrirte Salpetersäure wirken zersetzend.]

11) Draconin.

Das Drachenblut (*sang dragon, dragon's blood*) ist eine harzige Masse, welche aus *Pterocarpus draco, Pt. Santalinus, Dracaena draco*, der Frucht von *Calamus Rotang* durch gemachte Einschnitte ausfliesst und in trocknen kuglichen, dunkelbraunen Massen zu uns kommt, welche sich in Alkohol, Aether und Oelen mit rother Farbe löst, von Alkalien ebenfalls mit rother Farbe gelöst, von Salpetersäure zerstört wird und ausser etwa 90 p. C. des rothen Farbstoffs, nach Herberger noch fettes Oel, Benzoësäure, (oder Zimmtsäure?) und Kalksalz enthält. Wenn man es mit sehr verdünnter Schwefelsäure macerirt, erhält man nach Melandri das rothe Harz (welches Melandri fälschlich für ein Alkaloid hielt) rein, als eine rothe, leicht schmelzbare, zwischen den Fingern erweichende, in Alkohol leicht lösliche Masse, deren Lösung durch Säuren gelb, durch Alkalien roth gefärbt wird. Aus der mit Schwefelsäure versetzten Lösung soll Wasser eine gelbe, in Wasser lösliche Verbindung des Farbstoffs mit Schwefelsäure fällen.

12) Santalin.

Das Sandelholz *) (*bois du Santal, red Sanders*) von *Pterocarpus Santalinus* (demselben Baume, welcher auch Drachenblut liefern soll) enthält einen rothen Farbstoff, welchen Pelletier untersucht hat. Man erhält den-

*) Eben so das sogenannte Caliaturholz. Anm. d Uebers.

selben durch Abdampfung des alkoholischen Auszugs, oder durch Fällung eines ammoniakalischen Auszuges mit Salzsäure (wobei eine gelbe, im durchfallenden Lichte blaue Flüssigkeit bleibt). Das Santalin ist ein dunkelrothes, geschmack- und geruchloses, leicht schmelzbares Harz, welches sich in Wasser nicht, aber in Alkohol und Aether auflöst. Durch Verdünnung mit Wasser werden die rothen Lösungen gelb; beim Abdampfen im *Vacuo* lassen sie einen gelben Rückstand, der an der Luft roth wird. Oele wirken wenig auflösend, gut aber Essigsäure Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure wirken zerstörend. Die alkoholische Lösung wird von Zinnchlorür purpurroth, von Bleisalzen violett, von schwefelsaurem Eisenoxyd dunkelviolett, von Sublimat scharlachroth, von salpetersaurem Silber rothbraun gefällt. Alle Niederschläge geben an Alkohol einen Theil des Farbstoffs ab — dagegen nicht jener, welcher durch Leimlösung in der essigsauren Santalinlösung entsteht. Auch die rothen Flecken, welche das Santalin auf der Haut macht, werden von Alkohol und Aether nicht weggenommen. — Das Santalin besteht aus 75,0 C, 6,4 H, 18,6 O.

13) Gummiguttgelb.

Das im Handel unter dem Namen Gummi Gutti vokommende Farbmaterial (über dessen Abstammung, Sorten u. s. w in der letzten Abtheilung das Wichtigste zu finden ist) enthält einen von Pelletier näher untersuchten gelben, harzigen Farbstoff, welcher in Wasser zwar unlöslich ist, aber wegen der mit anwesenden Gummis mit demselben leicht eine gelbe Emulsion bildet, welche als Wasserfarbe ausgezeichnete Anwendbarkeit hat. Alkohol zieht denselben nicht ganz rein aus, daher auch die alkoholische Lösung von Wasser gelb und milchig, aber nicht gefällt wird. Reiner erhält man ihn durch Aether. Er bildet dann eine hyacinthrothe, durchscheinende Masse, deren Pulver gelb ist, riecht nicht, schmeckt nicht, schmilzt beim Erhitzen. Von Chlorwasser wird er entfärbt und zerstört; man erhält durch Abdampfen dann eine blassgelbe, salzsäurehaltige Masse, welche in Wasser unlöslich ist. Salpetersäure zersetzt den Farbstoff. Aetzkali löst ihn mit dunkelrother Farbe. Erden und farblose Metalloxyde geben hellgelbe, unlösliche Verbindungen, Zinnoxydul eine hochgelbe, Eisenoxydul eine braune, Kupferoxyd eine grüne.

14) Curcumin.

Die Curcuma (*terra merita*, *safran des Indes*, *souchet*, *turmeric*) enthält einen in Wasser sehr schwerlöslichen, in Alkohol leichtlöslichen, gelben Farbstoff, den man daher auch nach Vogel und Pelletier am besten erhält,

wenn man die Wurzel mit siedendem Alkohol erschöpft, den Auszug filtrirt, abdampft und mit Aether behandelt, in welchem das Curcumin unlöslich ist. Das Curcumin schmilzt schon bei 40°. Es löst sich nicht in verdünnten, aber in concentrirten Säuren mit carmoisinrother Farbe; versetzt man die alkoholische Curcuminlösung mit Borsäure, so verändert sie sich nicht, aber beim Abdampfen erhält man eine carmoisinrothe Verbindung. Durch Alkalien wird das Curcumin mit braunrother Farbe gelöst, übrigens auch von alkalischen Erden und manchen Metalloxyden, der Borsäure u. s. w. gebräunt. Hierauf gründet sich die Anwendung des Curcumapapiers.

15) Parmelgelb (Wandflechtengelb, Vulpulin Bebert's, *Vulpinic acid* Thomson).

Aus *Lichen parietinus* lässt sich nach Schrader durch kochenden Alkohol ein gelber Farbstoff ausziehen, welcher von Bebert auch in *Evernia vulpina* aufgefunden worden ist. Derselbe schiesst beim Erkalten der Lösung in langen, büschelförmig vereinigten Blättchen an, welche leicht erweichen, schmelzen und sich nach Herberger zum Theil unverändert sublimiren. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Durch langes Kochen mit Wasser bildet sich endlich eine rothe, krystallisirbare, in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Oelen lösliche Substanz. Der gelbe Farbstoff wird von Schwefelsäure unter theilweiser Zersetzung mit carminrother Farbe gelöst; Kali giebt eine carminrothe, später violette Lösung, welche durch Säuren gelb gefällt wird. Kohlensaure Alkalien und Ammoniak geben gelbe Lösungen, Zinnchlorür und Bleizucker gelbe Niederschläge. Das erwähnte rothe Produkt bildet unter denselben Umständen rothe Lösungen und Niederschläge.

16) Holzgrün (Harziges Holzgrün, Chloroxylinsäure Doebereiner.)

[Wenn Holz in dichten Waldungen fault, wird es oft dunkelgrün. Durch Ammoniak lässt sich dann nach Döbereiner ein harziger Farbstoff ausziehen und durch Säuren aus der Lösung niederschlagen. Derselbe ist ein dunkelgrünes, luftbeständiges, nicht schmelzbares, aber in der Hitze unter Vanillengeruch zerstörbares Pulver, welches sich in kaltem Wasser wenig, in Alkohol etwas besser, in Aether gar nicht auflöst. Die wässerige Lösung ist blassgrün, die alkoholische smaragdgrün. (Fourcroy, Vauquelin und Chevreul untersuchten jedoch ein Holzgrün, dessen alkoholische Lösung purpurroth war und erst durch Säuren grün wurde.) Concentrirte Schwefelsäure giebt eine olivengrüne, Salpetersäure eine smaragdgrüne Lösung. Salzsäure wirkt nicht besonders ein. Alkalien wirken auflösend — die ammoniakalische

Lösung hinterlässt beim Verdampfen eine dunkelgrüne, glänzende, durchsichtige Masse, welche Ammoniak enthält. Die Erden fällen die Lösungen des Holzgrüns mit gelbgrüner Farbe.]

γ) Wenig bekannte Farbstoffe dieser Abtheilung.

[Die Zahl der dem Namen nach bekannten, hier und da auch angewendeten, aber nicht näher untersuchten Farbstoffe dieser Abtheilung ist sehr bedeutend. Sie bieten in chemischer Hinsicht natürlich vor der Hand noch gar kein Interesse dar.

Rothe Farbstoffe: In Ostindien wendet man zum Färben des Türkischroths oder wenigstens demselben sehr nahe stehender Farben ausser der ostindischen Krappsorte, *Munjeet* (s. in der letzten Abtheilung), noch zwei Wurzeln an, nämlich *Nona*, von einer *Guilandina* herrührend und sehr reich an einem durch Waschen mit Wasser vorläufig zu entfernenden gelben Farbstoffe, und *Chaya-ver*, von *Oldenlandia umbellata*, an gelbem Farbstoffe nicht sehr reich und dem Krapp sehr nahe stehend, aber auch an rothem Farbstoff bedeutend ärmer. — Hier ist noch zu erwähnen, dass die Wurzeln mehrer Galiumarten, namentlich *G. boreale*, einen dem Krapproth analogen Farbstoff enthalten. Auch die Wurzel der *Morinda citrifolia* (*Aal*, *Atchy*) wird in Indien wie Krapp gebraucht. — Die Früchte der *Areca Catechu* enthalten nach Morin einen braunrothen, geruch- und geschmacklosen, in kaltem Wasser und Aether unlöslichen, in kochendem Wasser, Alkohol und Alkalien löslichen Farbstoff. — Die Beeren der *Phytolacca decandra* (Kermesbeeren) enthalten nach Braconnot einen durch Säuren hochroth, durch Alkalien violet und gelb werdenden, durch Alaun mit rother, durch Zinnchlorür mit violetter Farbe fällbaren Farbstoff. — In den Stengeln der *Urtica dioica* findet sich nach Knezaurek im Herbste nach dem Abfallen der Blätter ein in Wasser löslicher, durch Zinnchlorür mit rother Farbe fällbarer und in der Seidenfärberei anwendbarer Farbstoff. — In neuerer Zeit hat der rothe Farbstoff der Samen der im südlichen Russland häufigen Steppenraute, *Peganum harmala*, welcher früher schon einmal benutzt worden ist, wieder Aufsehen gemacht. Göbel hat mit ihm ausgezeichnet ächte Farben erzeugt, aber weder sein Verfahren der Gewinnung, noch die Eigenschaften des reinen Farbstoffs bekannt gemacht. — In den Cacaobohnen hat Lampadius einen carmoisinrothen, neutralen, in Wasser und Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen Farbstoff gefunden, dessen Farbe durch Säuren erhöht, durch Alkalien schmutzig geblaut wird. — Mit dem rothen, beim Eintrocknen rothgelb werdenden Safte der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* färbt man in Carolina Seide und Baumwolle unächt orange. — Das sogenannte *Bois de Sable* enthält nach Chevreul einen rothen und einen goldfarbigen Farbstoff

(*Aurin*), welche aber nicht näher untersucht sind. — Die mannichfachen rothen und blaurothen Farbstoffe, welche in den Blumen, den gefärbten Säften der Beeren, den Kohlblättern, den rothen Rüben u. s. w. vorkommen, werden wir unter der allgemeinen Rubrik der Blüthen- und Blatt-Farbstoffe abhandeln.

Gelbe Farbstoffe: Hier ist zuvörderst zu erwähnen der gelbe Farbstoff der sogenannten persischen Beeren (Avignonkörner, Gelbbeeren, *persian berries*, *grains d'Avignon*), von *Rhamnus infectorius*, welcher technisch häufig angewendet, aber nicht näher untersucht ist. Aus ihm fertigt man eine Art des Schüttgelbes (*stil de grain*) durch Bindung an Alaunerde. — Die Rinde von *Rhamnus frangula* enthält einen braungelben, geruch- und geschmacklosen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol, Aether und Oelen mit gelber Farbe löslichen Farbstoff, welcher von Alkalien braunroth gefärbt, von mehrern Metallsalzen rothgelb bis braungelb niedergeschlagen wird. — Der in Wasser lösliche gelbe Farbstoff des Safflors reagirt schwach sauer, wird durch Säuren bräunlich gefällt, durch Kalilauge braunroth gefärbt und gelöst, durch Bleizucker und Zinnchlorür gelb gefällt. — Dem Luteolin analoge Pigmente enthalten *Serratula tinctoria* (Scharte, *sarrette*, *saw-wort*) und *Genista tinctoria* (Färbeginster, *genestrole*, *dyers broom*). — *Boletus hirsutus* enthält einen gelben, in heissem Wasser löslichen Farbstoff (Boletin), welcher sich in der Seidenfärberei benutzen lässt. — Nach Conwell enthalten die Tabaksblätter einen orangegelben, nur in Säuren löslichen, in der Hitze verpuffenden (?) Farbstoff. — Gelbe Farbstoffe enthalten ferner die Wurzel von *Convolvolus Batatas*, *Polygala Senega*, *Aristolochia Serpentaria*, die Sennesblätter und *folliculi Sennae*, die Blätter und Stengel der *Datisca cannabina*, einige Chinarinden, die Hainbuchenrinde, mehrere Weidenrinden, die Rinde des wilden Apfelbaums, des Nussbaums, der Birnbäume, Maulbeerbäume, italienischen Pappel, die Samen des *Trifolium pratense* und *repens*, der *Trigonella foenu graecum*, die Ligusterbeeren und Spargelbeeren, die Blätter der Birke, des *Rhododendron ferrugineum*, *Rhus radicans*, das Kraut der *Solidago canadensis*, *Medicago sativa*, die Cephalodien von *Baeomyces roseus*, der *Mucor septicus* (*Aethalium septicum Fries*) u. s. w., von denen manche versuchsweise als Färbemittel angewendet worden sind. Die gelben Farbstoffe der Blüthen und der Blätter im Herbst s. weiter unten.

Von grünen und braunen Pigmenten ist hier weiter nichts zu erwähnen, da von erstern nur noch das Blattgrün in Betracht kommt, letztere aber, die sich in vielen Rinden, Wurzeln u. s. w. finden, keine besondern ausgezeichneten Eigenschaften haben. Die blauen Farbstoffe des Pflanzenreichs sind mit Ausnahme des Lackmus und des Indigo, welche weiterhin erwähnt werden sollen, sehr unbeständig und kommen nur in Blüthen, Blättern und Beeren vor; sie werden daher unten Berücksichtigung finden. Im

Uebrigen kann nur auf die letzte Abtheilung des Buches verwiesen werden, da nicht leicht ein Pflanzentheil ohne allen Farbstoff vorkommen wird.]

c) Reducirbare Farbstoffe *).

1) Hämatin (*Haematoxylin*, Blauholzroth, *Hématine*).

Das Blauholz (Campecheholz, *bois de campêche*, *Logwood*) von dem westindischen Baume, *Haematoxylon campechianum*, enthält einen sehr häufig technisch benutzten Farbstoff von besondern Eigenschaften, welcher zuerst von Chevreul isolirt und untersucht worden ist. Man erhält ihn durch Ausziehung des geraspelten Holzes mit lauwarmem Wasser, Behandlung des Extracts mit Alkohol von 0,843 (wobei Gerbstoffabsatz mit etwas Farbstoff ungelöst bleibt), Filtriren der Lösung, Abdestilliren des Weingeists, Verdünnen mit Wasser und Krystallisirenlassen. Die erhaltenen Krystalle werden mit kaltem Alkohol abgewaschen. Aus der verdampften Mutterlauge kann man durch Wasser noch mehr Haematin ausziehen. — Der Farbstoff bildet kleine glänzende Schüppchen und Körner von gelbröther Farbe; auf ein Glas gerieben, erscheint das Pulver im auffallenden Lichte weiss und lässt man dann einen Tropfen Alkohol darauf fallen, so wird es im durchfallenden Lichte carminroth, im auffallenden gelb. Er schmeckt nach einiger Zeit bitterlich und zusammenziehend; in der Hitze wird er unter Bildung von Ammoniak und Hinterlassung vieler Kohle zerstört. Dabei zeigt auch ein Aschenrückstand, dass der Farbstoff so nicht chemisch rein war. Er löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, aber in 1000 — 1500 Theilen kochenden Wassers, zu einer rothgelben (in der Siedhitze purpurfarbigen) Auflösung, welche beim Abdampfen und Erkaltenlassen krystallinisch gesteht. Die wässerige Lösung zersetzt sich an der Luft unter Bildung braunen Absatzes **). Etwas concentrirte Säuren färben das Hämatin roth, verdünntere, selbst Kohlensäure, gelb; auch schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, phosphorige Säure bewirken eine blassgelbe Färbung (oder vielmehr Entfärbung). Borsäure färbt das Haematin blassroth. Alkalien lösen das Haematin mit

---

*) Neuere Versuche werden wahrscheinlich viele der bereits erwähnten Farbstoffe noch hieher verweisen; man denke an das beim Krapp Erwähnte. Anm. des Uebers.

**) Chevreul giebt an, dass im Campecheholz neben dem Hämatin noch eine kastanienbraune Substanz von allen Eigenschaften des Gerbstoffsalzes vorhanden sei; es fragt sich aber, ob diese sich schon im Holze, oder erst in dem Auszuge an der Luft aus dem Hämatin gebildet hat, welches sie zum Theil ziemlich hartnäckig zurückhält, s. oben. Anm. des Uebers.

violetter, bis blauer, oder purpurrother Farbe auf; die Hydrate der Erden geben in der Lösung des Hämatins blaue, bei Ueberschuss des Hämatins purpurrothe Niederschläge; ähnlich die Hydrate von Antimonoxyd, Zinkoxyd, Wismuthoxyd, Eisenoxyd, Nickeloxyd, Kupferoxyd, Zinnoxydul. Zinnoxyd aber giebt eine rothe Verbindung. Die Lösung des Hämatins wird übrigens im Allgemeinen von neutralen Alkali- und Erdsalzen nicht verändert, von essigsauren Salzen geröthet, von Gyps violet gefärbt, von Zinnchlorür und Bleizucker blau gefällt. Die Niederschläge halten einen Theil des fällenden Salzes zurück. Leimlösung giebt nur bei grosser Concentration einen rothen Niederschlag. Alaunlösung allein giebt nach Berzelius einen rothen Niederschlag, dagegen ist die Verbindung des Hämatins mit Alaunerde und Kupferoxyd zugleich blau und lässt sich auf Wolle wie Indig befestigen — von welchem sie jedoch dadurch unterschieden werden kann, dass sie von Säuren gelb wird. — Salpetersäure verwandelt das Hämatin schnell in gelbem Bitterstoff; auch bewirkt ein Ueberschuss ätzender Alkalien Zersetzung (jedoch nur bei Luftzutritt) in der Art, dass Sauerstoff in grosser Menge absorbirt, die Flüssigkeit braun gefärbt und kohlensaures Kali gebildet wird. — [Schon das Verhalten des Hämatins zu Schwefelwasserstoff deutet auf eine Reduction. Nach Kuhlmann wird aber die Reducirbarkeit des Hämatins — welches übrigens, wie aus der allmählig dunkleren Färbung des Blauholzes an der Luft erhelle, im Holze selbst im reducirten Zustande anwesend sei *) — durch das Verhalten eines mit Salzsäure versetzten Campecheholzdecoctes gegen metallisches Zink zur Gewissheit. Die Farbe des Decoctes wird nämlich allmählig braun und gelb und es fallen kleine weissgraue Krystalle nieder, welche an der Luft braunroth werden. Die gelbe Flüssigkeit nimmt an der Luft allmählig wieder Sauerstoff auf, wird roth und setzt Krystalle ab. Es fragt sich, ob jene Krystalle wirklich das farblose Radikal des Hämatins und eine Verbindung desselben mit Zinkoxyd sind. Durch Aetzkali und Eisenvitriol wird die Lösung auch entfärbt, aber der Farbstoff schlägt sich mit dem gebildeten Eisenoxyd nieder.]

2) Brasilin (*Brésiline, Brezilin*).

[Rothholz ist der allgemeine Name für eine Anzahl verschiedener rother Farbhölzer, welche sämmtlich von verschiedenen Species von *Caesalpinia* abstammen und sich im Allgemeinen ganz gleich verhalten **).] Auch

*) Nach Chevreul ist es im Holze mit der Holzfaser auf ähnliche Art wie mit den Zeugen verbunden. Anm. des Uebers.

**) Man unterscheidet namentlich: Fernambuk oder Brasilienholz (*bois de Fernambouc, brazil wood*) von *C. crista*, Sapanholz

diesen rothen Farbstoff hat namentlich Chevreul untersucht. Man erhält ihn durch Ausziehung des geraspelten Holzes mit Wasser, Abdampfen des sauren Auszugs zur Trockne, Wiederauflösen in Wasser, Schütteln mit Bleioxyd, Filtriren, Verdunsten, Auflösen des Rückstandes in Alkohol, Entfernen des Gerbstoffes durch Leimlösung, Abdampfen des Filtrats, Wiederauflösen in Alkohol, Filtriren und langsames Verdunsten. Er bildet kleine orangefarbige Krystalle, löst sich in Wasser, Weingeist und Aether mit rothgelber Farbe; die Lösungen, welche eben wegen etwas anhängender freien Säure gelb sind, werden durch Sättigung mit etwas Alkali schön roth, aber von schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, Borsäure und vom directen Sonnenlichte gebleicht. Das Brasilin scheint in der Hitze zum Theil flüchtig zu sein. Es wird von Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure schmuzig gelb, von Phosphorsäure und Citronensäure sehr schön und dauerhaft gelb (weshalb diese Verbindung durch v. Bonsdorf zum Färben empfohlen wird), von Sauerwasserstoff erst gelb, dann grünlichgrau. Alkalien färben die Lösung des Brasilins violet bis blau, daher auch Fernambukpapier als Reagenspapier gebräuchlich ist. Alaunlösung, Bleizucker, Zinnchlorür geben violette oder purpurrothe Niederschläge. [Sowohl der wässerige Auszug des Holzes, als die Lösung des Farbstoffes werden nach Kuhlmann durch Salzsäure und Zink reducirt, aber färben sich an der Luft wieder. In dem kalten wässerigen Infusum und im Decocte der Rinde ist der Farbstoff noch mit andern Stoffen verbunden, welche die Reactionen etwas verändern. Zu bemerken ist, dass man beim Kochen des Holzes mit Wasser ein rothes Decoct und einen schwarzen Rückstand erhält, aus welchem dann Alkohol und Alkalien einen dunkelrothen Farbstoff — wahrscheinlich Verbindung von Extractabsatz mit etwas Brasilin — ausziehen.]

B) Flechtenfarbstoffe *).

[Diese Farbstoffe haben das Gemeinsame, dass sie sich mittelst gewisser, nicht durchgängig vollkommen bekannter Processe aus Radikalen

---

oder Japanholz (*bois de japon*, *Sapan wood*) von *C. Sapan*, St. Marthenholz, Martiusholz, Nikaraguaholz (*bois de St. Marthe*, *de Nigarasca*) von *C. echinata* und Brasiletholz (*brésillet*) von *C. vesicaria*; letztere von den Antillen, die erstern von dem durch den Namen angedeuteten Ursprunge. — Wahrscheinlich gehört auch hieher das Gabunholz (*Cam-wood*), welches von *Baphia nitida* abstammen soll — wohl aber eher von einer *Caesalpinia* kommt — und als Ersatzmittel der andern Rothhölzer empfohlen worden ist.

Anm. des Uebers.

*) Es ist bekannt, dass eine sehr grosse Anzahl von Flechten gefärbt

entwickeln, welche man in isolirter Gestalt dargestellt und studirt hat. Die Anzahl der Flechten, welche sich durch Behandlung mit ammoniakalischen Flüssigkeiten unter gleichzeitigem Einflusse der Luft roth bis violet färben ist nicht unbedeutend, es herrscht aber noch einige Ungewissheit darüber, welche dieser Flechten an jedem Orte zu Bereitung der verschiedenen Arten des Flechtenroths benutzt werden. Wir werden daher die im Handel vorkommenden Farben dieser Art aufzählen und dann erst das Chemische folgen lassen.] Die Orseille (*Archil*) wird in Südfrankreich, Persien, Sardinien, den Azoren, canarischen Inseln u. s. w. aus der an den Felsen der Küste wachsenden *Roccella tinctoria* (*Lichen Roccella*, *Parmelia Roccella*) und wahrscheinlich auch einigen andern Flechtenarten bereitet; eine wohlfeilere Sorte erhält man in der Auvergne und an den Pyrenäen aus *Parmelia Parella*, *Parfolaria orcina*, *dealbata*, *aspergilla* (nicht aber *Lichen coralloides*, welcher eine schlechte Farbe giebt), auch *Lichen farinaceus* lässt sich benutzen. Man verfährt bei der Bereitung im Allgemeinen so, dass man die gereinigten und zerkleinerten Flechten mit gefaultem Harn und etwas Aetzkalk (hier und da zu Hemmung der Fäulniss auch etwas Alaun und arseniger Säure) zum Brei macht und diesen an der Luft stehen lässt, bis er lebhaft violet geworden ist. Besser ist es, geradezu Aetzammoniak in einer seiner wohlfeileren Formen (als Harngeist oder ammoniakalische Flüssigkeit der Gasfabriken u. s. w.) anzuwenden. Cudbear oder Persio ist eine Farbe, welche auf gleiche Weise in England (Norwegen, Holland, Norddeutschland) aus *Lichen omphalodes*, *calcareus*, *saxatilis* und namentlich aus *Lecanora tartarea* bereitet wird. Lackmus endlich (*Litmus*, *Tournesol*) wird gegenwärtig in Holland und Norwegen aus *Lecanora tartarea* auf eine ähnliche Weise bereitet, deren Specialitäten aber geheim gehalten werden. Früher ist auch aus *Roccella tinctoria* auf den canarischen Inseln Lackmus bereitet worden *). Jene Far-

---

sind; Westring hat viele derselben untersucht und theilt sie 1) in solche, welche unmittelbar durch Maceration mit Wasser Flüssigkeiten geben, welche Wolle oder Seide ohne Beize färbt; 2) in solche, welche dazu einer längern Erwärmung mit Wasser bedürfen; 3) endlich in solche, welche unter Concurrenz von Ammoniak rothe Farbstoffe entwickeln. Nur die letztern handeln wir hier ab; in den erstern beiden Classen ist der Farbstoff als schon gebildet anzunehmen; sie färben alle gelb, oder röthlich, oder verschiedene Nuancen von Grau und Braun; wir halten es aber nicht für nöthig, sie hier vollständig aufzuzählen.

Anm. d. Uebers.

*) Die sogenannten Tournesollappen (*Bexettes*) sollen mit dem Safte von *Croton tinctorium* getränkt sein; der in ihnen vorhandene Farbstoff ist nicht näher untersucht. Man hat auch geglaubt, dass sonst wahres Lackmus mit *Cr. tinctorium* bereitet worden sei.

Anm. des Uebers.

ben kommen in Fässern zu uns, in welche sie noch feucht gepackt werden und allmählig zu einer erdigen, dunkelvioletten Masse austrocknen, welche aber durch die Aufbewahrung an Farbstoff verliert — dem gewöhnlichen Vorurtheile entgegen. Orseille und Persio geben an Wasser (noch besser an Ammoniak) ihren Farbstoff ab; die violette Lösung entfärbt sich in verschlossenen Gefässen, wird aber an der Luft wieder violet. Die alkoholische Lösung entfärbt sich nicht. Die wässerige Lösung wird von Schwefelwasserstoff gebleicht, von Säuren geröthet, von Alaun rothbraun, von Zinnchlorür röthlich, von Kupfervitriol kirschroth, von Eisenvitriol dunkelröthlichbraun gefallt. Die auf Wolle und Seide damit erzeugten Farben (welche man durch Weinstein in Roth, durch Ammoniak in Blau nüancirt) sind schön, aber sehr vergänglich. — Lackmus wird gar nicht in der Färberei gebraucht, sondern nur als Reagens und allenfalls zum Bläuen der Wäsche; es kommt zu uns in kleinen, blauen Würfeln. Wasser und Alkohol geben damit purpurfarbige, im verdünnten Zustande blaue Auflösungen, welche von Alkalien nicht verändert *), aber von Säuren geröthet und dann natürlich durch Alkalien wieder gebläut werden. Auch durch Digestion mit kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Baryt wird die durch Schwefelsäure geröthete Lackmustinctur wieder blau. Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff desoxydiren den Farbstoff der Lösung und bleichen sie; nach Desfosses auch Eisenvitriol mit Zusatz von etwas Ammoniak. [Diese schon von Desfosses beobachtete allmählige Entfärbung einer Lackmustinctur bei längerer Aufbewahrung in verschlossenen Gefässen, welche den Farbstoff nicht zerstört, indem sich die Farbe durch Erwärmung auf 40° oder durch Schütteln mit Luft wiederherstellt, beruht nach genauen Versuchen von Vogel auf einer Reduction des Lackmusfarbstoffs durch geringe Mengen von Schwefelwasserstoff. Diese letztern entstehen durch allmählige Zersetzung des in allem käuflichen Lackmus in geringer Menge vorhandenen schwefelsauren Kalis, lassen sich aber, da sie durch die Einwirkung auf den Farbstoff sogleich zersetzt werden, schwer oder gar nicht nachweisen.]

[Was nun die Natur dieser verschiedenen Farben anlangt, so ist in allen Arten der Orseille ein rother Farbstoff enthalten, welcher im reinen, d. h. von anhängendem Alkali ganz freien Zustande in Wasser unlöslich und durch Einwirkung des Ammoniaks aus einem an sich farblosen Stoffe entstanden ist. Diese farblose Grundlage und der daraus entstandene Farbstoff sind sich zwar jedenfalls in allen zur Orseillebereitung angewendeten Flechten sehr analog, aber wahrscheinlich nicht identisch. Wenigstens hat Heeren

*) Dadurch unterscheidet sich Lackmus von den blauen extractiven Farbstoffen, welche durch Alkalien gegrünt werden.

Anm. des Uebers.

in der *Roccella tinctoria* einen Stoff, Erythrin, gefunden, mit welchem das von Robiquet später in *Variolaria dealbata* aufgefundene Orcin nicht ganz übereinstimmt — obgleich beide mit Ammoniak rothe Farbstoffe geben, welche man Erythrinroth und Orcein nennt. Heeren erwähnt auch, dass *Lecanora tartarea* einen dem Erythrin analogen, aber davon verschiedenen Stoff enthalte. Aus letzterer wird aber sowohl Orseille, als Lackmus bereitet. Der blaue Farbstoff des Lackmus scheint daher wohl durch eine verlängerte Einwirkung der Luft und des Ammoniaks aus dem rothen zu entstehen, wenigstens wird Orseille mit der Zeit dunkel und fast rein blau. Man kennt aber den Farbstoff des Lackmus nicht im reinen Zustande, weiss daher auch nicht, ob seine blaue Farbe nur von dem anhängenden Alkali herrührt. Nach Berzelius spricht gegen letztere Annahme der Umstand, dass das durch Schwefelsäure geröthete Lackmus auch durch kohlensauren Baryt wieder blau werde, Peretti behauptet dagegen, dass man durch Behandlung von alkoholischer Lackmustinctur mit Schwefelsäure eine Abscheidung von schwefelsaurem Kali und dann aus der Lösung einen rothen, in Aether löslichen, von Alkalien blau werdenden Farbstoff erhalte. Hiernach wäre der Lackmusfarbstoff am Ende nur ein mit Kali verbundenes Flechtenroth. Bei der Behandlung von Lackmuslösung mit Eisenvitriol in Ueberschuss und Ammoniak erhält man am Ende einen Niederschlag von Eisenoxydul und gebleichtem Farbstoff; zersetzt man denselben durch Schwefelwasserstoff und zieht das Schwefeleisen mit Ammoniak aus, so erhält man eine blaue Lösung, welche beim Verdampfen einen in Wasser löslichen, aber in absolutem Alkohol unlöslichen Rückstand giebt. Derselbe ist stickstoffhaltig und giebt mit Salpetersäure Oxalsäure. — Die Anwendung des Lackmus in der Chemie ist bekannt Die empfindlichsten Reagenspapiere erhält man, wenn man die Lackmusinfusion — die stets freies Alkali enthält — mit Salzsäure vorsichtig so weit neutralisirt, dass die Farbe oben schwach ins Rothe zu ziehen anfängt und dann das Papier damit tränkt. Die rothen Reagenspapiere bereitet man mit einer eben solchen, aber durch Essigsäure gerötheten Lösung.

Wir gehen nun über zur speciellen Betrachtung der oben erwähnten beiden Stoffe und ihrer Produkte, welche den Hauptbestandtheil der Orseille ausmachen *).]

1) Orcin und Orcein (Orcinzucker Berzelius, *Orcine*, *Orceine*).

Robiquet stellt diesen Stoff aus *Variolaria dealbata* folgendergestalt dar: Er erschöpft die getrocknete und gepulverte Flechte mit kochendem Alkohol,

*) Man vergleiche dabei auch das oben über das Verhalten des Cetrarins und Pikrolichenins zu Alkalien Gesagte. Anm. d. Uebers.

trennt die beim Erkalten sich ausscheidenden Flocken von der Lösung, verdampft letztere, zieht das Extract mit Wasser aus, lässt die zur Syrupsdicke verdampfte wässerige Lösung an einem kühlen Orte krystallisiren und reinigt die erhaltenen braunen Nadeln durch Auflösen in Wasser, Fällen mit Bleiessig, Zersetzen des ausgewaschenen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, Filtriren und Krystallisiren. Thierkohle ist nach Robiquet's ausdrücklicher späteren Angabe zu vermeiden, da sie das Orcin zum Theil absorbirt.

Das Orcin bildet farblose, platte vierseitige Prismen von süsslichem, ekelhaftem Geschmacke; ist leicht schmelzbar, lässt sich vollkommen überdestilliren, löst sich in Wasser und Alkohol, wird von Salpetersäure anfangs blutroth gefärbt, dann aber unter Entwicklung von Stickstoffoxyd — ohne Bildung von Oxalsäure — zersetzt. Es wird aus seinen Lösungen durch Bleiessig gefällt, der Niederschlag ist Orcin-Bleioxyd. Mit wässeriger Kalilösung übergossen und der Luft ausgesetzt, färbt sich das Orcin braun.

Robiquet fand das destillirte Orcin zusammengesetzt aus 68,6 C, 6,8 H, 24,6 O = $C_{18} H_{12} O_8$. Dumas hat neuerdings sowohl das krystallisirte (wasserhaltige), als das bei 287 — 290° C. destillirte Orcin und die Bleioxydverbindung analysirt. Er fand im krystallisirten Orcin 58,0 C, 6,9 H, 35,1 O; im destillirten 67,8 C, 6,5 H, 25,7 O; die Bleioxydverbindung bestand aus 15,5 C, 1,1 H, 3,6 O, 79,8 Pb O. Es wäre also das Orcin im krystallisirten Zustande = $C_{18} H_{26} O_8$, im destillirten = $C_{18} H_{20} O_5$, in der Bleiverbindung = $C_{18} H_{16} O_3$. Das spec. Gewicht des Orcindampfs wurde = 5,7 gefunden, während die Rechnung nach der gegebenen Formel des destillirten Orcins 5,5 giebt. Will fand im krystallisirten Orcin nur 58,5 C, 6,7 H, 34,8 O = $C_{18} H_{24} O_8$. Das krystallisirte Orcin ist also entweder $O_{18} H_{16} O_3 + 5$ Aq oder $C_{18} H_{14} O_3 + 5$ Aq; letzteres ist wahrscheinlicher.

Orcin absorbirt Ammoniakgas, erleidet aber erst dann eine Veränderung, wenn gleichzeitig Wasser und Luft einwirken. Ist aber das Orcin feucht und zugleich atmosphärische Luft gegenwärtig, so färbt sich das Orcin braun, indem viel Ammoniak und etwas Sauerstoff absorbirt wird, ohne dass sich Kohlensäure bildet. Lässt man dann an der Luft das überschüssige Ammoniakgas verdunsten, löst den Rückstand in Wasser und setzt etwas Ammoniak zu, so erhält man eine prächtig violette Flüssigkeit, aus welcher Essigsäure einen rothen Körper — Orcein — fällt. Nebenprodukte bilden sich nicht. Das Orcein bildet ein braunes Pulver, ist nicht krystallisirbar, nicht flüchtig, entwickelt bei trockner Destillation Ammoniak, löst sich in Ammoniak mit violetter Farbe, desgleichen in Kali, ohne dass sich eher als nach längerem Kochen Ammoniak entwickelte. Auch aus der mit Kali gekochten Lösung fällt Essigsäure Orcein. Schwefelwasserstoff entfärbt die Lösung, Alkalien stellen aber die Farbe wieder her. Die ammoniakalische Lösung wird von salpetersaurem Silber dunkelviolet gefärbt. — Das Orcein besteht nach

Dumas aus 55,9 C, 5,2 H, 7,9 N, 31,0 O = $C_{16} H_{18} N_2 O_7$. Die Silberverbindung enthält 24,6 C, 1,8 H, 3,5 N, 11,5 O, 58,6 Ag O = $C_{16} H_{16} N_2 O_6 + 2 Ag O$. Diese Formel, verglichen mit der Dumas'schen Formel für Orcin, würde den Process der Orceinbildung etwas complicirt erscheinen lassen. Daher zieht Liebig für Orcein die mit Dumas Resultaten sehr gut übereinstimmende Formel $C_{18} H_{20} N_2 O_8$ vor, nach welcher Orcein ist = Orcin + 5 O + $N_2 H_4$. Aus dem Verhalten zu Kali scheint hervorzugehen, dass der Stickstoff hier nicht als Ammoniak vorhanden ist. Vielleicht als Amid.

2) Erythrin, Pseudoerythrin, Erythrinbitter, Erythrinroth.

Wenn man die *Roccella tinctoria* (*Parmelia roccella*) nach Heeren bei gelinder Wärme mit Alkohol digerirt, die grüne filtrirte Lösung mit Wasser bis zur Trübung vermischt, mit Kreide zum Kochen erhitzt, das niedergefallene Gemenge von roccellsaurem Kalk und Chlorophyll abfiltrirt, und die Flüssigkeit erkalten lässt, so setzt sich ein bräunliches Pulver ab, welches sich durch Wiederauflösen, Behandeln mit Thierkohle u. s. w. fast ganz entfärben lässt Da indessen das Erythrin leicht durch Alkohol zersetzt wird (s. Pseudoerythrin), so ist es besser, die Flechten mit wenig sehr kaltem Ammoniak zusammenzukneten, die trübe Lösung mit Wasser zu verdünnen, die Roccellsäure durch ammoniakhaltige Chlorcalciumlösung niederzuschlagen, das Filtrat durch Salzsäure zu fällen, die ausgeschiedene Gallerte durch Kochen wieder aufzulösen und nun erkalten zu lassen. Das abgesetzte Pulver reinigt man wie oben.

Reines Erythrin ist ein weisses, meist etwas röthliches, zartes, zuweilen krystallinisches, geschmack- und geruchloses, luftbeständiges Pulver, welches bei 100° schmilzt, in höherer Temperatur sich zum Theil verflüchtigt, zum Theil ohne Ammoniakbildung zersetzt, auch wie ein Harz brennbar ist. Es reagirt schwach sauer. In kaltem Wasser löst es sich fast gar nicht, aber in 174 Theilen kochendem Wasser. In Alkohol ist es sehr leicht löslich, geht aber beim Kochen damit in Pseudoerythrin (s. unten) über. Aether wirkt gar nicht, Terpentinöl wenig auflösend. Von Schwefelsäure wird das Erythrin aufgelöst und durch Wasser etwas verändert ausgeschieden. Salpetersäure giebt eine gelbe, durch Ammoniak orange werdende Lösung. Salzsäure wirkt gar nicht ein, Essigsäure einfach auflösend. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen das Erythrin unverändert auf; Wasser fällt das Erythrin wieder aus, und auch die ammoniakalische Lösung giebt beim Abdampfen im *Vacuo* reines Erythrin. Kocht man aber, so tritt Zersetzung ein; bei abgehaltener Luft bildet sich Erythrinbitter, bei Zutritt der Luft Erythrinroth. Uebrigens gehen sowohl Erythrin, als Pseudoerythrin

und Erythrinbitter bei ähnlicher Behandlung wie das Orcin (s. oben) in Erythrinroth über.

Pseudoerythrin wird erhalten durch Kochen von Erythrin mit Alkohol oder kürzer durch Auskochen der Flechte mit Alkohol und Behandlung des Auszugs, als wenn man Erythrin darstellen wollte. Die nach dem Kreidezusatz filtrirte Lösung giebt dann allmählig einen lehmigen Absatz, welcher sich durch Kochen wieder auflöst, beim Erkalten aber in bräunlichen Krystallen anschiesst, die sich wie das Erythrin entfärben lassen. — Das reine Pseudoerythrin krystallisirt in schneeweissen Blättern und Nadeln, schmilzt bei 120° (unter Wasser schon bei 100°), löst sich in Wasser fast gar nicht, bei 0° in 20 Theilen Alkohol von 60 p. C. Es verhält sich gegen Säuren und Alkalien und in Bezug auf Bildung des Flechtenroths ganz wie Erythrin — aber es geht nie in Erythrinbitter über und verwandelt sich auch etwas langsamer in Erythrinroth. — Es besteht nach Liebig aus 60,8 C, 6,3 H, 32,9 O = $C_{20} H_{25} O_8$.

Erythrinbitter erhält man am besten durch Erhitzung von Erythrin in einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak in einem Destillirgefässe zum Kochen, so lange bis alles Ammoniak fort ist. Man lässt erkalten, scheidet das etwa abgesetzte unveränderte Erythrin ab und verdunstet. Man erhält ein bräunliches, bitteres, in Wasser und Alkohol lösliches Extract, welches sich durch wiederholtes Auflösen und Abdampfen an der Luft brauner färbt, aber keinen Absatz bildet.

Erythrinroth. Wenn man Erythrin, oder Pseudoerythrin, oder Erythrinbitter in einem enghalsigen Kolben mit 20 Theilen Wasser übergiesst, etwas Ammoniak zusetzt und in der Wärme stehen lässt, so wird die Flüssigkeit gelblich, bräunlich, endlich blutroth und weinroth. Die Lösung enthält neben dem Erythrinroth noch eine gelbe, in Alkohol lösliche, in Wasser und Ammoniak leicht lösliche, in der Wärme leicht zerstörbare, sonst nicht untersuchte Substanz und einen weinrothen Farbstoff, welcher durch Verdunstung seiner Lösung und Erhitzung des Rückstandes bis zu halber Schmelzung, oder auch durch anhaltende Einwirkung von Luft und Ammoniak ebenfalls in Erythrinroth übergeht, daher er in der Orseille nicht vorhanden ist. Von diesen Stoffen scheidet man das Erythrinroth, wenn man die weinrothe Flüssigkeit bis zu anfangender Trübung verdunstet, dann mit festem kohlensaurem Ammoniak versetzt, wobei sich Erythrinroth in Verbindung mit der gelben Substanz niederschlägt, während das weinrothe Pigment aufgelöst bleibt. Der Niederschlag ist kastanienbraun, wird aber beim Poliren gelb und goldglänzend; er löst sich weder in Wasser noch in Ammoniak, aber in Kali mit purpurrother Farbe. Man löst ihn in Alkohol, verdunstet die Lösung zur Trockne, zieht aus dem Rückstande durch Ammoniak das Erythrinroth aus. Man erhält dasselbe durch Verdunsten der

Lösung als dunkelrothes, ins violette ziehendes Pulver, welches sich in Wasser wenig, in Aether gar nicht, in Alkohol mit carmoisinrother Farbe auflöst. Mit ätzenden und kohlensauren Alkalien giebt es violette Lösungen. Säuren fällen die alkoholische Lösung nicht, aber die alkalische mit purpurrother Farbe. Schwefelwasserstoff verhält sich wie gegen Orsin. — Es ist noch zu erörtern, ob nicht das Erythrinroth durch anhaltende Einwirkung von Luft, Feuchtigkeit und Ammoniak in Lackmus übergehe?

C) Indig (*pigmentum indicum, Indigo, Indig*).

Unter Indig versteht man zunächst jenes künstliche Farbematerial, welches in sehr verschiedenen Sorten und Abstufungen der Güte aus Bengalen, Madras, Java, Manilla, Aegypten, den afrikanischen Küsten, Südamerika (namentlich Guatimala), den Antillen und den südlichen Theilen der vereinigten Staaten zu uns kommt, im Allgemeinen dunkelpurpurblaue, beim Reiben kupferglänzende, geruch- und geschmacklose, in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, kalten Oelen und verdünnter Schwefelsäure unlösliche, in siedendem Alkohol unverändert, so wie in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, in Alkalien unter gewissen Veränderungen zum Theil lösliche Massen darstellt und das einzige blaue Pigment organischen Ursprungs ist, welches allgemeine Anwendung in der Färberei findet und schon lange gefunden hat. Schon Bergmann und Chevreul wiesen nach, dass dieses käufliche Pigment, abgesehen von einem veränderlichen Gehalte an unorganischen Bestandtheilen (Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Kieselerde, Kohlensäure und Phosphorsäure gebunden), neben dem eigentlichen blauen Farbstoffe noch einen rothen, harzartigen Stoff und eine unter gewissen Umständen grün erscheinende Substanz (harziges Indiggrün) enthalte. Berzelius hat diess bestätigt und gezeigt, dass der Indig ein Gemenge sei von Indigleim (eine stickstoffhaltige, zwischen Schleim und thierischem Extractivstoff in der Mitte stehende Substanz), Indigbraun (das harzige Indiggrün der älteren), Indigroth und Indigblau. Nur der letztere Stoff bedingt eigentlich die Anwendbarkeit des Indigs in der Färberei, die Güte der Indigsorten ist daher nach dem absoluten Gehalte an Indigblau zu bemessen. Alle diese Stoffe enthalten, mit Ausnahme des Indigroths, Stickstoff in ihrer Mischung; sie sind, namentlich durch Berzelius bereits sehr vollständig untersucht, namentlich in den beiden zugleich theoretisch und technisch wichtigsten Beziehungen, d. h. in ihrem Verhalten zu Schwefelsäure und in ihrer Reducirbarkeit durch gewisse Einflüsse. Alle erwähnten Stoffe (mit Ausnahme des Indigleims) geben mit Schwefelsäure auflösliche Verbindungen, welche in die zweite Kategorie der zusammengesetzten Säuren gehören (S. 127), von denen aber nur die mit dem Indigblau von höherem Interesse und

genauer studirt sind. Aber nur das Indigroth und das Indigblau sind im Stande unter gewissen, für beide nicht gleichen, Bedingungen in einen farblosen Stoff überzugehen, welcher unter oxydirenden Einflüssen den Farbstoff wieder liefert, daher wohl nicht ohne Grund für das farblose Radikal desselben gehalten werden könnte. Auch dieser Umstand wird technisch sehr benutzt. Man weiss ferner, dass in den Pflanzen, welche den Indig liefern, die Farbstoffe in ihrem gefärbten Zustande noch nicht enthalten sind, sondern sich erst an der Luft entwickeln. Ob aber der künstlich reducirte Farbstoff mit dem in der Pflanze enthaltenen identisch ist, weiss man noch nicht mit Gewissheit; aus dem Folgenden werden sich die wenigen Anhaltpunkte ergeben, welche man für die Beantwortung dieser Fragen aufgefunden hat.

Der Indig in der oben beschriebenen Art wird dargestellt aus einer grossen Anzahl von Species der *Indigofera* (namentlich *I. tinctoria*, *disperma*, *Anil*, *argentea*, *pseudotinctoria*, *glauca* u. s. w.), so wie, wenigstens in Ostindien aus *Nerium tinctorium* und einigen andern Arten von *Nerium*. Man erhält ihn aus den frischen Blättern und Stengeln der blühenden Pflanzen im Allgemeinen dadurch, dass man sie unter Wasser in Massen übereinander schichtet, mit Gewichten beschwert, so bei der in jenen Gegenden herrschenden Lufttemperatur gähren lässt, wobei die Flüssigkeit gelb und grünlich wird, dann die Flüssigkeit abzapft und in einem andern Gefässe durch Schlagen mit schmalen Schaufeln oder Bambusröhren bearbeitet. Dabei entweicht die eingeschlossene Kohlensäure, die Berührung mit der Luft und somit die Oxydation des Indigs wird befördert und die sich ausscheidenden blauen Theilchen (denn der blaue Indig ist nicht mehr löslich) mehr vereinigt. Jetzt setzt man häufig Kalkwasser zu, wodurch die Abscheidung des Indigs sehr beschleunigt wird. Durch Absetzenlassen, Abgiessen, Durchseihen, Auspressen u. s. w. erhält man nun den Indig in der bekannten Gestalt. — Man kann aber auch die Blätter vorher trocknen, wodurch man dann die Gährung erspart und durch blosse mehrstündige Einweichung in Wasser ersetzen kann, während sich das Uebrige gleich bleibt. — Hieraus geht nun schon hervor, dass die Gährung keineswegs nöthig ist — ja sie dürfte sogar nachtheilig werden können, wie wenigstens aus neuern Versuchen mit *Polygonum tinctorium* hervorzugehen scheint. Es ist daher überhaupt rathsam, nur mit warmem Wasser auszuziehen, welches aber möglichst luftfrei, d. h. abgekocht, sein muss, um nicht durch zu zeitige Oxydation die Ausbeute an Indig zu vermindern. Auch der Kalk ist nicht wesentlich, ob er gleich in China zu Bereitung des Indigs aus *Polygonum tinctorium* allgemein angewendet wird. Baudrimont hat gezeigt, dass Schwefelsäure aus dem Safte des *Polygonum tinctorium* den Indig ebenso gut fällt, als Kalk. Man kann daher mit Rosiquet annehmen, dass die Wirkung dieser Mittel mehr in der Congulation und Bindung des Eiweisses und anderer die Ab-

scheidung des Indigs hindernden Stoffe bestehe. In der That scheidet sich der Indig auch ohne diese Zusätze, aber langsamer, aus. Wesentlich ist also nur die Oxydation des Saftes oder des Auszuges der indighaltigen Pflanzen an der Luft; und dass diese Flüssigkeiten, während sie in der Luft durch gelb und grün in blau übergehen, Sauerstoff absorbiren, ist durch directe Versuche nachgewiesen. — Auf ganz dieselbe Art liefern noch viele Pflanzen Indig (*Polygonum tinctorium*, *chinense* und *fagopyrum*, *Isatis tinctoria* und *lusitanica*, *Amorpha fruticosa*, *Galega tinctoria*, *Spilanthus tinctoria*, *Asclepias tingens*, *Marsdenia tinctoria* — höchst wahrscheinlich gehört auch das Pigment der sogenannten Tournesollappen von *Crozophora tinctoria* hierher, so wie das der *Mercurialis perennis*). Die meisten dieser Pflanzen enthalten indessen nur wenig, ja über manche derselben widersprechen sich die Angaben, was daher rührt, dass der Indiggehalt durch Klima, Standort u. s. w. abgeändert wird, weshalb z. B. *Isatis tinctoria* in Schweden keinen Indig giebt. Von allen diesen Pflanzen sind nur wichtig *Polygonum tinctorium*, welches in China zur Indigbereitung benutzt und dessen Anbau neuerdings in Frankreich eifrig betrieben wird; man hat desselbe untersucht und, wie schon erwähnt, gefunden, dass auch hier der Indig in der Pflanze gar nicht oder grünlich gefärbt vorhanden sei, aber an der Luft blau werde — was nach Pelletier schon in den Blättern statt findet, wenn man durch Aether das Chlorophyll entfernt. Durch blosses Wasser lässt sich nach Robiquet der Indig nicht ausziehen, sondern durch heissen Alkohol; Baudrimont zeigte aber, dass laues Wasser und Fällung mit Kalk oder Schwefelsäure hinreiche. Dass das Blau des *Polygonum tinctorium* mit dem Blau des Indigs übereinkomme, ist nachgewiesen; es scheinen aber hier die andern drei Stoffe zu fehlen, oder übersehen worden zu sein. — Der Waid (*Pastel*, *vouède*, *woad*), d. h. die *Isatis tinctoria*, jene zum Blaufärben lange vor Bekanntwerden des Indigs angewendete Pflanze, enthält, wie Planer zuerst nachwies, ebenfalls Indig. Nach Chevreul's Untersuchung scheint auch das Indigbraun anwesend zu sein, nicht aber Indigroth. Auf die gewöhnliche Art liefert der Waid auch Indig, aber nur wenig, man pflegt ihn daher jetzt nur noch in Gestalt der trocknen Blätter und in Verbindung mit ächtem Indig zu benutzen. — Für die Entwicklungsgeschichte des Indigs nicht unwichtig ist es aber, dass Cl. Marquart neuerdings in den weissen Kelchblättern zweier Orchideen (*Tunkervillia cantonensis* L. und *Limodorum veratrifolium* Willd.) durch Gährung, Behandlung mit Wasser u. s. w. eine blaue Masse erhielt, welche aus Indigblau, Indigbraun, etwas Chlorophyll und einem dem Indigroth sehr ähnlichen Stoffe bestand. Also auch die andern Indigstoffe sind in der Pflanze im farblosen Zustande vorhanden. — Da aber nun aber, wie sich gleich zeigen wird, das reducirte Indigblau im reinen Zustande in Wasser und Säuren gar nicht, sondern nur in Alkalien löslich ist, so bleibt allerdings noch zu erklären,

auf welche Weise es im Safte der Pflanzen zu einer auflöslichen Verbindung vereinigt sei.

Der sogenannte grüne Indig (Bancroft's *brasil-vert*), eine durch Auskochen einer Pflanze in Ostindien mit Wasser gewonnene, selten vorkommende Substanz, an der schon Bancroft und Kurrer bemerkten, dass sie sich ähnlich wie Indig desoxydiren lasse, enthält nach neueren Untersuchungen von Schwarz Indigblau, Indigbraun, Indigleim und einen durch Wasser ausziehbaren gelben Farbstoff. Durch letzteren, welcher 10 p. C. beträgt, und das etwa 40 p. C. betragende Indigbraun wird das wenige Indigblau (etwa $\frac{1}{16}$) ganz maskirt. Dass aber dieser grüne Indig, welcher demnach nur eine sehr schlechte Sorte gewöhnlichen Indigs ist, nicht unmittelbar gut grün färben könne, versteht sich von selbst.

Wir wenden uns jetzt zu den einzelnen im Indig enthaltenen Stoffen:]

1) Indigleim (*Matière glutineuse*).

[Dieser Stoff wird, nebst einigen Kalk- und Magnesiasalzen von verdünnten Säuren aus dem Indig ausgezogen, aber nicht vollständig. Man wäscht mit kochendem Wasser nach, sättigt die Säure, filtrirt das gebildete unlösliche Salz ab und verdunstet. Man erhält so eine gelbe, oder bräunliche, durchsichtige, in Wasser lösliche, dem Fleischextract ähnlich schmeckende Substanz, welche in der Hitze schmilzt und sich unter Ammoniakbildung zersetzt. Sie löst sich in Wasser und Alkohol, auch unverändert in Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Alkalien; von Salpetersäure wird sie gelb. Die wässerige Lösung wird weiss gefällt von Cyaneisenkalium (nur bei freier Säure), Sublimat, Gerbsäure, (beide nicht bei freier Säure), Bleizucker und schwefelsaurem Eisenoxyd. Sie ist stets von Magnesiasalzen begleitet, oft auch von viel Eisenoxyd — was man am besten bemerkt, wenn man sie durch Salzsäure aus dem Indig zieht, die Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt, filtrirt, verdunstet und den Rückstand mit Alkohol behandelt, welches dann neben Indigleim auch Chlormagnesium und Eisenchlorid auflöst.]

2) Indigbraun (Chevreul's harziges Indiggrün, *Matière brune*).

[Chevreul erhielt diesen Stoff verunreinigt durch Schwefelsäure und Indigblau, indem er Indig mit Wasser auskochte, das Extract mit Alkohol auszog, die Tinctur nach Wasserzusatz destillirte und den Rückstand genau mit Schwefelsäure sättigte, wobei sich das unreine Indigbraun als grüne Masse (wegen des beigemischten Indigblaus) abschied. Man erhält ihn jedoch nach Berzelius besser, wenn auch schwerlich völlig rein, durch Behandlung des vom Indigleim befreiten Indigs mit Kalilauge in gelinder Wärme — Filtriren

der Lösung und Auswaschen des ungelösten Indigblaus. Dabei erscheinen die Waschwässer grün, weil sich Indigblau in einer verdünnten alkalischen Indigbraunlösung auflöst. Die Lösung wird mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss versetzt und das gefällte Indigbraun abfiltrirt. Das Filtrat enthält noch Indigleim. Von beigemengtem Indigblau reinigt man nun das fast schwarze Indigbraun durch Auflösung in kohlensaurem Ammoniak, Verdunsten, Wiederauflösen in wenig Wasser und Filtriren. Auswaschen darf man nicht, weil sich sonst wieder etwas Indigblau auflöst. Man kann auch das durch Schwefelsäure gefällte Indigbraun noch feucht mit kohlensaurem Baryt digeriren, wobei es sich z. Th. mit dem Baryt verbindet, z. Th. in fast reiner Gestalt auflöst und durch Verdunstung gewonnen werden kann.

Das Chevreul'sche Indigbraun lässt an seinen Eigenschaften die Beimengung von Indigblau erkennen und namentlich lässt sich das Abhängigsein der grünen Färbung vom Indigblau dadurch bestimmt erweisen, dass sie bei Behandlung mit Eisenvitriol und Alkali verschwindet. Ein gleiches gilt also von den Erscheinungen an dem oben erwähnten grünen Indig, dessen einzelne Bestandtheile übrigens auf dieselbe Weise isolirt werden, wie hier angegeben ist.

Reines Indigbraun ist ein brauner, glänzender, durchsichtiger, neutraler, geruchloser und fast geschmackloser Firniss, welcher in der Hitze aufschwillt und sich unter Bildung ammoniakalischer Produkte zersetzt. In Wasser und Alkohol löst sich nur das unreine Indigbraun, und zwar ist die grüne alkoholische Lösung in durchfallendem Lichte roth. Auch in verdünnten Säuren löst sich dieses Indigbraun leicht mit grüner Farbe; alles diess hängt von einem Ammoniakgehalte ab. Das reine Indigbraun giebt mit Säuren schwerlösliche Verbindungen, welche im Allgemeinen braun sind, selbst nach dem Auswaschen noch sauer reagiren, durch Kochen mit Wasser eine gelbe Lösung und eine harte, zusammengeschrumpfte Masse liefern. Essigsäure giebt zwei Verbindungen, bei Anwendung von weniger Säure eine lösliche, bei grossem Säureüberschuss eine unlösliche, welche sich jedoch beim Waschen z. Th. zersetzt. Salpetersäure zersetzt das Indigbraun und giebt damit eine gelbe Lösung, welche Oxalsäure, Salpeter und eine krystallisirbare gelbe, bittere, bei Abwesenheit von Salpeter nicht verpuffende Substanz enthält. Chlor entfärbt die Indigbraunlösung zu Gelb und erzeugt einen Niederschlag von salzsaurem Indigbraun — Alkalien lösen das Indigbraun nicht auf und sättigen sich sogar damit. Eine Auflösung von Indigbraun in Kaliüberschuss durch Essigsäure genau neutralisirt, abgedampft und mit Alkohol ausgezogen, hinterlässt eine ganz neutrale Verbindung von Indigbraun mit Kali, welche sich in Wasser löst und beim Verdunsten eine schwarze, gesprungene Masse giebt. Durch Auflösung des Indigbrauns in kohlensaurem Ammoniak, Verdunsten zur Trockne erhält man eine gleiche Verbindung, welche keine

Kohlensäure mehr enthält. Beide schmecken unangenehm. Die alkalischen Lösungen des Indigbrauns werden gefällt von Barytwasser, Kalkwasser, Bleioxydsalzen und Eisenoxydsalzen, die essigsaure Lösung nur von letzterem. Beide nicht von Sublimat, Cyaneisenkalium und Gallustinctur.]

3) Indigroth (rothes Harz von Bergmann und Chevreul, *Matière rouge.)*

[Dieser interessante Stoff ist ebenfalls nur von Berzelius genau untersucht worden. Man erhält das Indigroth durch öfteres Auskochen des mit Säure und Alkali erschöpften Indigs mittelst Alkohol von 0,83 bis neue Mengen Alkohol sich nur blau färben. Die tief dunkelrothen, alkoholischen Lösungen werden destillirt, der Rückstand von dem ausgefällten schwarzbraunen Pulver (Indigroth) abfiltrirt, verdunstet, der Rückstand, eine gemeinschaftliche Verbindung von Indigroth und Indigbraun mit Alkali, durch Essigsäure in geringem Ueberschuss zersetzt, gehörig ausgewaschen und das Ungelöste in Alkohol wieder aufgelöst.

Das Indigroth bildet entweder ein dunkelbraunes Pulver oder einen gleichgefärbten, glänzenden Firniss, zuweilen sind in dem Pulver undeutliche krystallinische Körner zu bemerken, die sich aber nicht abscheiden lassen. Es ist unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich mit dunkelrother Farbe in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine dunkelgelbe Lösung, die sich bei Verdünnung nicht trübt, aber durch Behandlung mit Wolle entfärbt wird, während sich die Wolle schmutzig gelbbraun bis roth färbt. Salpetersäure giebt anfangs eine rothe, durch Wasser fällbare Lösung aber mit der Zeit wird sie gelb und enthält dann einen ähnlichen Stoff wie die salpetersaure Lösung des Indigbrauns. Chlorwasser erweicht das Indigroth und macht es gelb, scheint es aber nicht wesentlich zu verändern. — Schnell an der Luft erhitzt verbrennt das Indigroth mit Flamme. Im *Vacuo* aber erhitzt liefert es ein farbloses Sublimat, schmilzt, verkohlt sich und giebt dabei ein theils geschmolzenes, krystallinisches, farbloses, theils braunes, krystallinisches, theils firnissartiges, rothgelbes Sublimat ohne Entwicklung eines Gases Dieses Sublimat ist ein Gemenge von Indigroth mit einem ungefärbten Körper, welcher sich in Alkohol noch schwerer löst als Indigroth, daher auch dieses Mittel nur durch abermalige Sublimation im *Vacuo* gereinigt werden kann.

Dieses farblose Sublimat (desoxydirtes Indigroth Gmelin's) besteht aus kleinen, glänzenden und durchsichtigen Nadeln, ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, langsam löslich in Alkohol und Aether; lässt sich bei Ausschluss der Luft unverändert sublimiren, bei Luftzutritt nicht ohne gelb zu werden und theilweiser Zersetzung; an freier Luft ist es

entzündlich und verbrennlich. Alkalien wirken nicht darauf. Concentrirte Schwefelsäure giebt damit eine brandgelbe, z. Th. mit citronengelber Farbe lösliche, durch Wasser fällbare Verbindung. Aehnlich Salzsäure. Essigsäure löst ohne Färbung eine Spur auf. Verdünnte Salpetersäure färbt ihn augenblicklich roth, und der rothe Stoff verhält sich ganz wie Indigroth. Diese Reaction ist äusserst empfindlich. Concentrirte Salpetersäure giebt erst eine purpurrothe Lösung, die aber dann gelb wird, ganz wie die salpetersaure Indigrothlösung.

Es scheint nicht, als ob der Indig diesen letzteren Stoff schon enthalte; doch ist das ganze Verhältniss desselben zum Indigroth noch nicht erörtert. Die Benennung desoxydirtes Indigroth gründet sich nur auf die Verwandlung in Indigroth durch Salpetersäure — aber eine wirkliche Reduction des Indigroths ist noch nicht beobachtet.]

4) Indigblau (*Indigo pur*, *blue Indigo*, oxydirter Indig, unauflösliches Indigblau.)

[Das Indigblau beträgt 45 — 47 p. C. der besseren Indigsorten. Es bleibt zurück, nachdem man durch Behandlung mit Säure, Kali und Weingeist die vorigen Stoffe ausgezogen hat, aber natürlich nicht rein. Zur Reinigung lassen sich die Reducirbarkeit und die Sublimirbarkeit des Indigblaus benutzen. Schon durch Erhitzung des käuflichen Indigs zwischen zwei Uhrgläsern oder den Deckeln zweier Platintiegel erhält man ein Sublimat, welches indessen z. Th. grün, z. Th. kupferroth erscheint und neben Indigblau noch Indigroth, desoxydirtes Indigroth und brenzliches Oel enthält, von denen es nur durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol befreit werden kann. Auch ist auf diese Weise bedeutender Verlust nicht zu vermeiden. Besser ist es schon, das auf obige Art gereinigte Indigblau zu sublimiren.] — Thomson digerirt Indig mit Kalk, Eisenvitriol und Wasser, wodurch sich der Indig auflöst und aus der Lösung an der Luft wieder blau niederschlägt; er wird dann durch Salzsäure, Weingeist und Wasser gereinigt. Um beigemengten schwefelsauern Kalk zu entfernen, muss man nach Crum dann noch sublimiren. — Ganz rein erhält man das Indigblau nach Berzelius, wenn man das von den andern Stoffen auf angegebene Art im Groben befreite Indigblau mit dem doppelten Gewichte frisch gelöschten Kalks zusammenreibt, in einer Flasche mit dem etwa 150fachen Gewichte Wasser schüttelt, $\frac{1}{3}$ vom Gewichte des Kalks Eisenvitriol zusetzt und verschlossen wieder umschüttelt, worauf man es an einem warmen Orte stehen lässt. Die Masse wird grün, es bildet sich Eisenoxyd, welches sich nebst schwefelsaurem Kalk niederschlägt, und eine gelbe Lösung. Man lässt absetzen, giesst klar ab, filtrirt und lässt

sich an der Luft den Indig wieder oxydiren und in Verbindung mit Kalk und Unreinigkeiten ausscheiden; letztere Beimengungen kann man aber durch Zusatz verdünnter Salzsäure vermeiden. Man hat dann, bei Vermeidung eines Salzsäureüberschusses eine klare, schwach gefärbte, von Indigblau freie Flüssigkeit. Das Indigblau wird mit Wasser ausgewaschen und getrocknet; wenn man will auch noch sublimirt.

Das reine Indigblau hat einen starken Stich ins Purpurrothe, welcher beim Zusammenreiben mit einem farblosen Körper verschwindet; es ist geschmack- und geruchlos, ganz neutral, auf nassem Wege krystallisirt es nicht (was indessen Chevreul beim Waidindigblau beobachtet haben will), dagegen durch Sublimation. Bei schnellem Erhitzen an der Luft giebt es einen purpurfarbnen Rauch, schmilzt, verbrennt mit heller Flamme ohne Rückstand. Bei vorsichtiger Destillation im *Vacuo* lässt es sich dagegen, wie zuerst O'Brien bemerkte, in glänzenden, purpurfarbigen Blättern sublimiren. Die Verflüchtigungstemperatur ist nach Crum 290°; die Krystalle sind vierseitige Prismen, oft nadelförmig verlängert, bei bedeutender Grösse undurchsichtig, sonst im durchgehenden Lichte blau, im reflectirten purpurfarbig und metallglänzend. In keinem Falle ist jedoch die Sublimation ohne theilweise Zersetzung möglich; diese Zersetzung liefert keine Gase, aber ein eigenthümliches brenzliches Oel, welches sich dem Sublimate anhängt, dick, dunkelbraungelb, in Alkohol schwer löslich ist und sich an der Luft in einen harzartigen Körper verwandelt. Beim Reiben nimmt der Indig einen characteristischen Kupferglanz an. Er ist in Wasser, Aether, Alkalien (in denen er sich bloss, wenn sie Indigbraun enthalten mit grüner Farbe suspendirt) und verdünnten Säuren unlöslich, in Alkohol und Oelen nur im Kochen etwas löslich. Chlor wirkt zerstörend und färbt das Indigblau gelb, Jod nur in trockner Form. Schwefel verhält sich indifferent. Concentrirte Schwefelsäure löst Indigblau unter Wärmeentwicklung schnell auf; die stark und rein blaue Lösung enthält eine Verbindung der Schwefelsäure mit verändertem (oder nach Dumas unverändertem) Indigblau. Salpetersäure giebt mit Indigblau die bereits Seite 129 beschriebene Indigsäure (*ac. nitroanilicum*) und später Pikrinsalpetersäure; beide enthalten ebenfalls keinen Indig mehr sondern ein abgeleitetes Radikal*).

*) Fritzsche hat neuerdings beobachtet, dass sich bei Einwirkung der Salpetersäure auf Indig eine flüchtige, aromatisch riechende Substanz in sehr geringer Menge als Nebenprodukt bildet, welche sich in schwefelgelben Nadeln sublimirt, bei gelinder Wärme zur klaren, gelblichen Flüssigkeit schmilzt und ohne Zersetzung flüchtig ist, sich in Wasser mit gelber Farbe und saurer Reaction auflöst, mit Kali aber eine dunkelgelbe Lösung giebt, welche zu einer orangefarbigen, krystallinischen, in Wasser löslichen Masse erstarrt. Ammoniak wirkt auch auflösend, giebt aber

Endlich wird das Indigblau in Berührung mit allen Stoffen, welche leicht Sauerstoff anziehen und bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkalien oder alkalischen Erden auf ganz eigenthümliche Weise in einen farblosen Körper verwandelt, welcher sich mit Alkalien und Erden zu leichtlöslichen Verbindungen vereinigt.

[Das Indigblau ist wiederholt analysirt worden; die früheren, von Le Royer und Dumas, Crum und Ure angestellten Analysen weichen freilich bedeutend von einander ab. Folgende beiden stimmen am besten: Le Royer und Dumas fanden in sublimirtem Indig 78,26 C, 2,50 H, 13,81 N, 10,43 O, Crum fand 73,22 C, 2,92 H, 11,26 N, 12,60 O. Aus letzterer Analyse lässt sich die Formel $C_{15} H_8 N_2 O_2$ berechnen. Dumas glaubte später, dass sublimirtes Indigblau aus 71,94 C, 4,12 H, 10,30 N, 13,64 O bestehe, woraus er $C_{45} H_{30} N_6 O_6$ berechnet, wenn auch $C_{22} H_{15} N_3 O_3$ eben so gut stimmt. Die neueste Analyse hat Dumas folgendes Resultat gegeben: 73,0 C, 4,0 H, 10,8 N, 12,2 O oder $C_{16} H_{10} N_2 O_2$, was nach früheren Analysen auch nicht unwahrscheinlich ist. Das Atomgewicht 1662,44 will Dumas durch Analyse der Indigschwefelsäure bestätigt gefunden haben, welche er als Verbindung von Indigblau mit Schwefelsäure ansieht — ohne sich jedoch zu erklären, welche der beiden blauen Säuren er meint. Er sieht den Indig als dem Alkohol analog an. Alles diess bedarf noch sehr der Bestätigung. Die Indigsalpetersäure (S. 129) würde sich bei Annahme der Dumas'schen Formeln als Indigblau + 7 At. Sauerstoff *minus* 1 At. $C_2 H_2$ erklären lassen.]

5) Reducirtes Indigblau (desoxydirter, ungefärbter Indig; Indigweiss Gmelin; Indigstoff Liebig; Isatinsäure Doebereiner; *Indigogène* Giobert; *Indigotine* Robiquet, Dumas; *Indigogen* Thomson.)

[Dieser Körper ist es, in welchen sich das Indigblau unter reducirenden Einflüssen verwandelt; ob es auch derselbe sei, welcher in der farblosen löslichen Verbindung der Indigpflanze vorkommt, ist, wie schon gesagt, unentschieden, nach dem bekannten Verhalten des reducirten Indigs zu Säuren sogar noch problematisch. Indessen muss doch hier bemerkt werden, dass es nach Giobert allerdings dieser Körper ist, welcher sich unter der Oberhaut der Indigpflanzen mit dem Chlorophyll vereinigt vorfindet; dass auch Turpin bei Untersuchung des *Polygonum tinctorium* nur grüne, offenbar aus

kein krystallinisches Produkt. — Es fragt sich noch, ob dieser Körper aus dem Indigblau oder einem anderen Bestandtheile des rohen Indigs entstanden ist. Anm. des Uebers.

Chlorophyll und dem in Gestalt farblosen Saftes sich ausscheidenden farblosen Indigradikal bestehende Kügelchen gesehen hat, welche unter Einfluss heftiger Sonnenstrahlen u. s. w. sogar schon im lebenden Blatte blau werden können; dass endlich CHEVREUL gesehen hat, wie sich aus dem mit kochendem Alkohol erhaltenen Auszuge des Waids beim Erkalten ausser purpurfarbenen Blättchen von Indigblau auch weisse Körner absetzten, die an der Luft allmählig blau wurden.]

Der reducirte Indig wird erhalten, wenn Phosphor, schweflige, phosphorige Säure, Schwefelkalium, Schwefelantimon, Schwefelarsenverbindungen, Zinnoxydul-, Eisenoxydul-, Manganoxydulsalze, Zink, Eisen, Zinn u. s. w. zugleich mit freiem Alkali oder freier alkalischer Erde auf Indig wirken. In allen diesen Fällen verbinden sich die reducirenden Stoffe mit dem Sauerstoff des Indigblaus (oder nach DUMAS mit Sauerstoff zersetzten Wassers) und der reducirte Indig tritt sogleich mit dem Alkali zusammen. Ohne freies Alkali vermag nur der Process der Aetherbildung d. h. Behandlung von Indigblau mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol, die Reduction zu bewirken*). Es ist dabei eigentlich gleichgültig, ob man reines Indigblau oder käuflichen Indig nimmt, doch wird nur im ersteren Falle eine jede Beimengung der anderen Indigstoffe vermieden. — Die üblichste Methode, den reducirten Indig darzustellen, ist die schon bei Darstellung des reinen Indigblaus angegebene mittelst Kalkhydrat und Eisenvitriol. So verfahren auch LIEBIG und BERZELIUS mit geringen Abweichungen. Ist eine klare Lösung von reducirtem Indig erhalten, so fällt LIEBIG durch kohlensaures Kali den Kalk, zieht die Flüssigkeit dann mittelst eines Hebers, der mit Wasserstoffgas gefüllt ist, in eine Flasche, welche mit Salzsäure versetztes schwefligsaures Ammoniak enthält, filtrirt, wäscht und trocknet den Niederschlag, Alles mit möglichster Ausschliessung jedes oxydirenden Einflusses. — BERZELIUS zieht die Lösung des reducirten Indigs sogleich in eine Flasche, lässt die obere blau gewordene Schicht ausfliessen, setzt etwas Schwefelsäure oder Essigsäure (von Luft befreit) zu und verschliesst gut. Es bildet sich ein krystallinischer, langsam zur unkrystallinischen Masse werdender Niederschlag, dessen schnelles Zusammensinken auf nicht völlige Vermeidung der Luft oder Unreinigkeiten deutet. Man giesst klar ab, filtrirt, süsst mit ausgekochtem, ganz luftfreiem Wasser aus, bis alle freie Säure entfernt ist — wobei der Niederschlag grau-

*) VOGEL bemerkte wiederholt, dass Aetherdämpfe schwefelsaure Indiglösung entfärben; er fand, dass diess von einem Gehalte an Aldehyd abhängt; reines Aldehyd wirkte fast augenblicklich; indessen nicht auf reinen Indig, sondern nur auf die schwefelsaure Lösung, in welcher sich, wie bald erwähnt werden soll, der Farbstoff leichter reduciren lässt. Lakmus wird durch Aldehyd nicht entfärbt. Anm. des Uebers.

grün wird — presst zwischen Filterpapier und trocknet im *Vacuo*; wobei die ins Grüne ziehende Masse wieder fast weiss wird. — Reducirter Indig bildet eine grauliehweisse, (krystallinische im reinsten Zustande jedenfalls ganz weisse) Masse, ist geschmack- und geruchlos, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Alle Lösungen trüben sich an der Luft und setzen Indigblau ab, Aether am langsamsten. Lufthaltiges Wasser, auch saures, färbt ihn augenblicklich blau. Feucht an die Luft gebracht, wird er schnell purpurfarbig Im trocknen Zustande oxydirt er sich langsamer und wird allmählig blau und purpurfarbig. Während des Fällens oder beim Auswaschen wird er zuerst grün, was eine Zwischenstufe der Oxydation andeutet. Beim Erhitzen an der Luft wird er bei einem gewissen Punkte plötzlich purpurfarbig und verhält sich dann weiter wie Indigblau. Durch Erhitzung im *Vacuo* wird er zerlegt unter Bildung von Wasser, Indigblau und Kohle. — Verdünnte Säuren wirken nicht auf ihn. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine sehr dunkle purpurfarbige Lösung, deren Constitution man noch nicht kennt. Salpetersäure fällt ihn erst weiss, färbt ihn dann blau und wirkt endlich zerstörend. — Kohlensäure und ätzende Alkalien, Hydrate alkalischer Erden geben mit reducirtem Indig gelbe bis rothgelbe Lösungen (Ammoniak von anwesendem Indigblau oft eine grüne); in den Lösungen bildet sich an der Luft schnell Indigblau. Die in Wasser löslichen Verbindungen des reducirten Indigs mit Alkalien und Erden lösen sich auch in Alkohol, werden beim Abdampfen selbst im *Vacuo* blau und sind weiter nicht bekannt. Mit Kalk giebt es auch eine sehr schwer lösliche, citrongelbe basische Verbindung. Die Magnesia giebt eine in Wasser schwer lösliche Verbindung. Durch Vermischung verschiedener Salze mit einer Auflösung von reducirtem Indig kann man noch mehrere unlösliche Verbindungen herstellen, welche sich alle an der Luft sehr schnell bläuen; die mit Thonerde und Zinnoxydul sind weiss und geben in der Hitze ein Sublimat von Indigblau, die weisse Eisenoxydulverbindung thut diess nicht, eben so wenig die grünen Verbindungen mit Kobaltoxyd und Manganoxydul. Die weisse Bleioxyd- und die fast schwarze Silberoxyd-Verbindung verpuffen beim Erhitzen gelinde. Kupferoxydsalze fällen aus den Lösungen des Indigs Indigblau in Vermengung mit Kupferoxydul oder, bei Ueberschuss von Säure, metallischem Kupfer. 100 Theile reducirter Indig nehmen, wenn sie auf diese Art mit aller möglichen Vorsicht oxydirt werden, 4,65 Sauerstoff auf, um zu Indigblau zu werden. Dalton fand die Zunahme 7—8 p. C. Liebig 11,38 p. C. Der reducirte Indig ist von Dumas analysirt (?), welcher aber nur die Formel $C_{16} H_{10} N_2 O_2 + H_2$ mittheilt, wonach er eine Wasserstoffverbindung des Indigblau und seine gelben Verbindungen mit Basen, Indigblau-Metalle sein sollen. Diese Ansicht scheint jedoch weniger für sich zu haben, als die Annahme, das Indigblau nur mehr Sauerstoff enthalte, als reducirter Indig; ob nun beide ver-

schiedene Oxyde desselben Radikals sind, oder der reducirte Indig das Radikal selbst ist, lässt sich noch nicht entscheiden. Die von Berzelius gefundne Sauerstoffzunahme stimmt nicht gut mit der neuesten Dumas'schen Analyse des Indigblaus überein. Thomson hält Liebig's Bestimmung (durch Aufbewahrung einer ammoniakalischen Lösung von reducirtem Indig in Sauerstoffgas über Quecksilber) für genauer; diese giebt aber eine nicht so sehr von dem ganzen Sauerstoffgehalte des Indigblaus abweichende Zahl, so dass vielleicht der reducirte Indig gar keinen Sauerstoff enthält.

6) Indigschwefelsäuren (lösliches Indigblau überhaupt).

[Mit diesem allgemeinen Namen bezeichnen wir jene ganze Reihe von Verbindungen, welche der Einwirkung der Schwefelsäure auf Indigblau ihre Entstehung verdanken. Sie sind theils unmittelbar in der Lösung des Indigblaus in concentrirter Schwefelsäure enthalten, theils entstehen sie erst durch Zersetzung der primären Produkte. Sie sind sämmtlich von der Art, dass sich der mit der Schwefelsäure oder, wie nach neueren Untersuchungen wahrscheinlicher wird, Unterschwefelsäure verbundene organische Körper nicht von derselben trennen lässt, sondern mit in die Salze eingeht. (Vergl. Seite 123 ff.)

Indigblau löst sich unter Wärmeentwicklung in concentrirter Schwefelsäure; es condensirt auch nach Doebereiner die Dämpfe des Vitriolöls und bildet damit eine purpurrothe in Wasser lösliche Masse. Je concentrirter die Säure, desto mehr wird gelöst; Wärme bis 100° wirkt nur befördernd. Die Lösung besitzt eine sehr intensive indigblaue Farbe; der Farbstoff in ihr hat auch noch die Fähigkeit desoxydirt zu werden und sich wieder zu oxydiren. Es sind aber gleichzeitig 2 blaue und eine purpurrothe saure Verbindung in dieser Lösung vorhanden, deren gegenseitiges Verhältniss von Nebenumständen abhängt. Die purpurrothe Verbindung ist wahrscheinlich eine Zwischenstufe, wird daher am reichlichsten erhalten durch kurze oder weniger energische Einwirkung der Schwefelsäure. Sie wird durch Wasser aus der schwefelsauren Indiglösung gefällt, während die blauen Verbindungen (als Indigtinctur) gelöst bleiben. Diese entzieht man der Lösung am besten durch gereinigtes Wollenzeug, bis sich dasselbe nicht mehr färbt, worauf man die freie Säure auswäscht und durch eine sehr verdünnte Lösung von kohlensaurem Ammoniak die blauen Verbindungen auflöst. Durch Verdunsten der Lösung erhält man die beiden Ammoniaksalze, von denen sich das reine in Alkohol von 0,833 auflöst, das andere nicht.

a) Phönicinschwefelsäure. (Indigpurpur Berzelius, Crum's *ac. sulfopurpurique*). Schon Crum stellte diesen Körper dar, indem er Indigblau mit 7—8 Theilen Vitriolöl kurze Zeit umschüttelte und die Lösung alsbald

mit vielem Wasser verdünnte. Man erhält ihn auf diese Weise als einen purpurfarbigen Niederschlag, welcher sich durch langes Auswaschen auf dem Filter allmählig mit blauer Farbe auflöst. Die so erhaltene Lösung giebt durch Abdampfen einen blauen Rückstand, welchen Crum für schwefelsäurefrei hielt; Berzelius zeigte indessen, dass er eine Schwefelsäure- (oder auch Unterschwefelsäure-) Verbindung sei und auch etwas von der blauen Verbindung zurückhalte. Auflösliche Salze fällen aus der erwähnten Lösung purpurfarbige Flocken welche nach Crum ebenfalls nur Phönicin, nach Berzelius aber ein phönicinschwefelsaures Salz sind. Die meisten Basen geben auf diese Art phönicinschwefelsaure Salze, welche in sehr verschiedenem Grade in Wasser löslich sind. Alle diese Salze sind noch besser, ebenfalls mit blauer Farbe, in Alkohol löslich; durch concentrirte Schwefelsäure werden sie in indigblauschwefelsaure Salze verwandelt. Durch Schwefelwasserstoff, Eisenvitriol und Kalk u. s. w. werden die Lösungen ebenfalls gelb, aber wieder an der Luft blau. Phönicinschwefelsaures Ammoniak giebt in der Hitze schweflige Säure, schwefelsaures Ammoniak und ein Sublimat, welches sich von Indigblau durch einen eigenthümlichen grünen Glanz, aber nicht Kupferglanz, unterscheidet. Vielleicht reines Phönicin? — Die Phönicinschwefelsäure löst sich auch für sich in Alkohol mit blauer Farbe. Ihre Zusammensetzung ist eigentlich unbekannt, seit Berzelius gezeigt hat, dass Crum's Phönicin nicht schwefelsäurefrei sei. Dumas hat zwar neuerdings angegeben, die Phönicinschwefelsäure sei $= 2\ C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_2 + 2\ S\ O_3$, enthalte also unveränderten Indig, aber nur die Hälfte der Schwefelsäure wie die blaue Verbindung; man hat aber noch keinen Grund, diese allgemeine Angabe für richtig zu halten, sondern es scheint vor der Hand (wenigstens bis definitiv erwiesen ist, dass die blauen Verbindungen unzersetzten Indig enthalten) noch angenommen werden zu müssen, dass die Säure eine Verbindung eines noch nicht isolirten abgeleiteten Radikals — Phönicin — mit Schwefelsäure oder Unterschwefelsäure sei. — Mit der Wolle verbindet sich Phönicinschwefelsäure nicht.

b) Indigblauschwefelsäure (schwefelsaurer Indig, Cörulinschwefelsäure Crum, *acide sulfindylique* Dumas, *sulpho-indigotic acid*) bildet sich bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure auf Indigblau. Diese Säure ist in dem in Alkohol unlöslichen der beiden oben erwähnten blauen Ammoniaksalze enthalten. Sie wird erhalten, wenn man die wässerige Lösung des Ammoniaksalzes durch Bleizucker fällt, den Niederschlag wäscht, mit Wasser anrührt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt, die gelb gewordene Flüssigkeit an der Luft blau werden lässt, abdampft und bei gelinder Wärme trocknet. Sie bildet eine dunkelblaue, hygroskopische, angenehm riechende, sauer und zusammenziehend schmeckende, in Wasser und Alkohol lösliche Masse, welche sich in der Hitze zersetzt, indem sich schweflige Säure, Wasser, eine

Spur Brenzöl und schwefligsaures Ammoniak entwickeln; letzterem hängt etwas mechanisch fortgerissenes lösliches Indigblau an; die Salze der Säuren mit fixen Basen geben bei Erhitzung im *Vacuo* keine Spur von blauem Sublimat. Durch metallisches Eisen, Zink u. s. w. wird die Lösung der Indigblauschwefelsäure ohne Wasserstoffentwicklung farblos oder gelblich — an der Luft sogleich wieder blau. Eine solche reducirte Lösung ist als sehr empfindliches Reagens auf Sauerstoffgas brauchbar. Schwefelwasserstoffgas wirkt ebenfalls verdünnend, aber nur bei einer Temperatur von etwa 50° und nicht zu grossem Säureüberschusse; ähnlich Zinnchlorür. Nach Bergmann soll die Indigtinctur auch von Weinsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Krapp, Waid u. s. w. entfärbt werden; schweflige Säure soll sie bleibend entfärben. — Die Indigblauschwefelsäure färbt Wolle blau, wird aber durch Alkalien, z. Th. auch durch Kochen mit Alkohol wieder abgeschieden. Auch Kohle entfärbt die Lösungen dieser Säure.

Die Salze der Indigblauschwefelsäure (Crum's *Coeruleosulphates*) erhält man am besten direct; sie krystallisiren nicht, schmecken schwach salzig und nach Indig; die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser mit tiefblauer, bei durchgehendem Lichte rother Farbe löslich, das Bleisalz nicht. Alle sind blau und haben starken Kupferglanz. In der Hitze zersetzen sie sich ziemlich schwer, entwickeln freies und kohlens Ammoniak, (das Ammoniaksalz auch schwefligsaures Ammoniak) Cyanammonium, endlich Kohlensäure und lassen ein Schwefelmetall zurück. Die Basis in ihnen ist nur an die Schwefelsäure gebunden und der Farbstoff ist mit diesem Salze vereinigt, aber selbst weder mit Basis, noch mit Schwefelsäure verbunden; wenigstens wird die durch Zersetzung des Barytsalzes mittelst Salpetersäure erhaltene Lösung nach Abfiltriren des schwefelsauren Baryts nicht von Chlorbaryum getrübt. Dumas ist jedoch der Ansicht, dass alle diese Salze als Doppelsalze zu betrachten seien, $= (C_{16} H_{10} N_2 O_2 + S O_3) + (S O_3 + R O)$, wobei von der ebenfalls noch nicht erwiesenen Ansicht ausgegangenen wird, dass die Indigblauschwefelsäure eine der Weinschwefelsäure analoge Verbindung von unzersetztem Indigblau mit Schwefelsäure sei. Der mit der Schwefelsäure verbundene nicht isolirte Stoff, sei er nun dem Indigblau gleich, oder davon verschieden, ist es eigentlich, welcher lösliches Indigblau oder Cörulin genannt wird. Es ist schon erwähnt worden, dass er sich leichter, als das unlösliche Indigblau reduciren lässt. Diess gilt nun ganz besonders von den indigblauschwefelsauren Salzen, namentlich bei überschüssiger Basis, welche auch hier die Reduction sehr begünstigt. So werden namentlich von Eisenvitriol die Lösungen dieser Salze ohne Alkaliüberschuss nicht verändert, selbst in der Hitze. Schwefelalkalien bewirken die Reduction unter Abscheidung von Schwefel, Zinnchlorür unter Abscheidung von Zinnoxyd. Die entfärbten Lösungen

werden schnell blau, enthalten sie aber den reducirenden Stoff noch gelöst, so bläut sich nur die Oberfläche und erst bei allmähliger Oxydation des Reductionsmittels geht die Farbe tiefer*). Die reducirten Lösungen sind gelb bis rothgelb; beim Blauwerden setzen sie natürlich kein Indigblau ab. Eisenoxydsalze und Kupferoxydsalze bewirken die Bläuung augenblicklich. — Von den indigblauschwefelsauren Salzen ist namentlich das Kalisalz wichtig, welches man als präparirten Indig, Indig-Carmin, *Indigo soluble*, schon lange kannte, ehe seine Natur erkannt wurde. Es wird in unreiner Gestalt im Grossen durch Sättigung einer mit Wasser verdünnten und filtrirten Auflösung käuflichen Indigs in Schwefelsäure mittelst kohlensaurem Kali erhalten.

c) Indigblauunterschwefelsäure. Diese Säure ist in dem erwähnten auflöslichen Ammoniaksalze enthalten und wird eben so dargestellt, wie die vorige Säure; nur wird sie von Bleizucker nicht vollständig niedergeschlagen. Sie ist der vorigen äusserst ähnlich, auch was ihre Reduction und ihre Verbindungen mit Basen anlangt. Die indigblauunterschwefelsauern Salze der Alkalien sind auch in Alkohol löslich. Das Bleisalz löst sich in Wasser. Die Salze dieser Säure geben ihren Farbstoff unter gewissen Bedingungen leicht ab. Wenn man z. B. das Barytsalz mit Schwefelsäure und Chlorbaryum versetzt, so reisst der schwefelsaure Baryt allen Farbstoff mit sich — man kann daher auch indigblauunterschwefelsaures Baryt nicht durch Sättigung der Indigtinctur mit kohlensaurem Baryt erhalten; ähnliche Erscheinungen treten ein, wenn man in der Lösung eines indigblauunterschwefelsauren Salzes eine Fällung von phosphorsaurem, kohlensaurem Baryt, von phosphorsaurem, kohlensaurem Kalk, von gerbsaurem Bleioxyd hervorruft. In allen diesen Fällen erhält man unter Entfärbung der Lösung blaue Niederschläge. Gyps fällt jedoch ungefärbt nieder**). — Man nimmt an, dass in dieser Säure Unterschwefelsäure mit dem löslichen Indigblau verbunden sei.

d) Zersetzungsprodukte der blauen Indigschwefelsäuren. Beide erwähnte Säuren zersetzen sich leicht durch Einwirkung des Lichts, der Wärme, der Salpetersäure, der ätzenden Alkalien und man erhält

---

*) Aehnliches zeigt auch die durch Reduction des unlöslichen Indigblaus mit Kalk und Eisenvitriol erhaltene Lösung, die sogenannte kalte Küpe.

Anm. des Uebers.

**) Dagegen zieht der Gyps leicht das Phönicin an, wie der rothe Gyps beweist, welchen man durch Sättigung der Indigtinctur mit Kreide und Auswaschen des Niederschlages erhält. — Wenn man indigblauschwefelsaures Kali mit Bleizucker fällt, bleibt oft eine blaue Flüssigkeit zurück, diese enthält aber Indigpurpur.

Anm. des Uebers.

auf letztere Art verschieden gefärbte Verbindungen von Schwefelsäure oder Unterschwefelsäure mit andern abgeleiteten Radikalen. Alle diese sind noch wenig bekannt und nur von Berzelius untersucht. Was sich bei allmähliger Bleichung der Indigschwefelsäure am Lichte, oder bei der Gelbfärbung derselben durch Salpetersäure für Produkte bilden, ist noch nicht untersucht. Indigblauunterschwefelsaurer Baryt giebt beim Verdunsten seiner Lösung an der Luft einen grünen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Rückstand, dessen Lösung von Bleiessig graugrün gefällt wird. Durch Zersetzung des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff erhält man eine grüne Flüssigkeit, welche durch Abdampfen eine grüne, gummiartige, stark saure, in absolutem Alkohol mit grüner (in durchfallendem Lichte dunkelrother) Farbe lösliche Masse — Indiggrün oder Viridinschwefelsäure. Löst man indigblauschwefelsaures Kali in 50 Theilen Kalkwasser und erwärmt in bedecktem Gefässe, so wird die Lösung erst grün, später purpurroth, welche Farbe auch endlich bleibt. Dabei setzt sich dunkelbrauner, kohlensaurer Kalk ab. Fällt man den Kalk durch Kohlensäure, verdunstet das Filtrat und behandelt den Rückstand mit Alkohol, so erhält man eine schwach rothe Lösung, welche von Bleizucker gelb gefärbt wird. Das in Alkohol Ungelöste löst sich in Wasser mit dunkelpurpurrother Farbe. Aus der Lösung fällt Bleizucker ein braunrothes Salz, welches durch Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff u. s. w. eine braune, nicht krystallisirbare, in Wasser mit rother Farbe lösliche Säure — Purpurinschwefelsäure — liefert. Nachdem man diese Säure durch Bleizucker gefällt hat, liefert basisch essigsaures Blei noch ein graues Gemenge von viridinschwefelsaurem und purpurinschwefelsaurem Bleioxyd. Die grünliche Flüssigkeit, durch Schwefelsäure von Bleioxyd befreit, giebt dann beim Abdampfen einen gelben Rückstand, welcher essigsaures Kali und das Kalksalz einer noch nicht weiter untersuchten Säure enthält.

Behandelt man indigblauschwefelsaures Kali mit Kalkwasser an der Luft, so geht die Lösung durch Grün und Purpurroth in Gelb über. Fällt man in dem Moment, wo die Lösung rein roth ist, den Kalk durch Kohlensäure, dampft ab und behandelt den Rückstand mit Alkohol, so scheidet man ihn in zwei Theile. Der Aufgelöste ist gelb, wird von Bleizucker citrongelb gefällt und liefert durch Zersetzung dieses Salzes eine gelbe, in Dendriten anschiessende, stark saure Verbindung — Flavinschwefelsäure, Indiggelb. Das in Alkohol Unlösliche löst sich in Wasser mit rother Farbe. Die Lösung wird nur von basisch essigsaurem Blei blassroth gefällt und durch Zersetzung des Niederschlages erhält man ein rothes Extract. Aus diesem zieht Alkohol eine dunkelgelbe, gummiartige, nicht krystallisirbare Säure — Fulvinschwefelsäure, deren Bleisalz in Wasser und Alkohol löslich ist; ungelöst bleibt Rufinschwefelsäure, welche sich in Wasser mit ro-

ther Farbe auflöst und deren Bleisalz ebenfalls in Wasser und Alkohol löslich ist.*)]

*) Der käufliche Indigo, dessen Eigenschaften im Allgemeinen oben angegeben worden sind, zeigt ein dem reinen Indigblau um so ähnlicheres Verhalten, je mehr er davon enthält, daher denn auch eine definitive Entscheidung über die Güte einer Indigsorte eigentlich nur durch Bestimmung des Gehaltes an Indigblau möglich ist. Durch blosse Erhitzung sublimirt sich nur ein Theil desselben und auch dieser noch mit Indigroth und reducirtem Indigroth gemengt; die successive Entfernung der anderen Substanzen durch Behandlung mit Säure, Alkali und Alkohol ist aber für praktische Zwecke zu umständlich; Zerstörung des Indigs durch Hitze liefert nur die Menge der unorganischen Beimischungen. Man hat daher zunächst versucht, die Güte des Indigs annähernd durch die Menge von Chlorwasser zu bestimmen, welche nöthig ist, um eine gewisse Menge des Indigs durchaus gelb zu färben. Dabei wird aber auch Indigroth und Indigbraun mit entfärbt und somit die Güte des Indigs etwas überschätzt. Uebrigens ist auch der Gehalt des Chlorwassers an Chlor verschieden, was eine jedesmalige neue Vergleichung mit reinem Indigblau nöthig macht. Besser ist es daher, eine abgewogene Menge des zu prüfenden Indigs mit einem bestimmten Quantum Kalkhydrat und Wasser zu digeriren (wobei das Indigbraun sich mit dem Kalk verbindet); das Gemenge mit einer ebenfalls bestimmten Quantität Eisenvitriol zu reduciren, die Flüssigkeit mit Salzsäure zu versetzen und die Menge von Indig zu bestimmen, welche durch Oxydation sich absetzt. — Die Lösung des käuflichen Indigs in Schwefelsäure wird umgekehrt benutzt um den Chlorgehalt gewisser Substanzen zu bestimmen, indem man misst, wie viel von jener Substanz erforderlich ist, eine gegebene Menge Indiglösung bis zum Braun zu entfärben. In ähnlicher Beziehung kommt die Indiglösung bei der Gay-Lussac'schen Chlorprobe in Anwendung. — In der Medicin ist neuerdings der Indig in Substanz gegen Epilepsie u. s. w. angewendet worden. Er ist natürlich nur in Pulver- oder Pillenform anwendbar und verträgt sich in dieser mit allen anderen Stoffen, die hier in Frage kommen können. Sonst kommt er höchstens als Färbmittel vor und zu diesem Ende wendet man ihn entweder in Substanz oder in der schwefelsauren Lösung an. — Sehr bedeutend ist die Anwendung des Indigs in der Färberei, da er das einzige Mittel zu Erzeugung eines ächten Blaus (und in Verbindung mit anderen Stoffen ächter grüner Nüancen u. s. w.) ist. Dabei wirkt nur das Indigblau als färbender Stoff. Um dieses aber auf den Zeugen befestigen zu können, ist es nöthig, dasselbe durch Reduction auflöslich zu machen, die Zeuge in diese Lösung zu tauchen und dann an der Luft im Zeuge selbst die Farbe sich wieder oxydiren zu lassen. Am allgemeinsten wendet man dazu eine durch Behandlung von Indig mit Kalkhydrat und Eisenvitriol erhaltene Flüssigkeit an (kalte Vitriolküpe, *cuve a la couperose*, *blue vat*). Schwarzenberg hat neuerdings bestimmt nachgewiesen, dass bei diesem Processe das Indigbraun als unlösliche

D. Farben der Blüthen, Blätter und Früchte.

[Aus allen Beobachtungen scheint hervorzugehen, dass diejenigen Farben, welche die vorzugsweise gefärbten und am Lichte entwickelten Theile

---

Verbindung mit dem Kalke niederfällt, der Indigleim zwar gelöst, aber durch Oxydation nicht wieder gefällt, somit durch Auswaschen entfernt wird. Das Indigroth löst sich durch Vermittelung des Indigblaus allerdings zum Theil mit auf und schlägt sich auch mit auf das Zeug nieder, verändert aber die Nüancen gar nicht, wie vergleichende Versuche mit reinem Indigblau zeigten. — Für den Kattundruck reducirt man den Indig oft durch Potasche, Kalk und Schwefelarsen (Opermentküpe); die durch Verdickung dieser Flüssigkeit mit Gummi erhaltene Farbe heisst Schilderblau (Kastenblau, *bleu d'application, pencil blue*); während man durch Anwendung der vorigen Reductionsmethode auf die Kattundruckerei das Fayenceblau (Englischblau, *china blue, delft ware blue*) erzeugt. — Die Methode, durch gefaulten Urin zu reduciren (Urinküpe), bei welcher das Ammoniak als Lösungsmittel wirkt, ist jetzt noch wenig üblich. — Eine andere sehr übliche Methode ist die sogenannte Waidküpe (*cuve au pastel, pastel vat*) wobei man mit Potasche ausgekochten Indig mit getrocknetem Waid, etwas Krapp, Potasche und Wasser längere Zeit auf 90° erwärmt, dann Kalk zusetzt und abwartet, bis die gährende Flüssigkeit gelb geworden ist und sich an der Oberfläche blau zu färben anfängt. Man hat dann eine Flüssigkeit aus welcher man mehrere Monate lang färben kann, wenn man durch wiederholte Zusätze neuer Ingredienzien den Reductionsprocess unterhält. Die Reduction des Indigs wird hier durch die Gährung des Waids und Krapps bewirkt, der Kalk wirkt wie vorhin. Man kann daher statt Waid und Krapp auch andere leicht gährende oder Sauerstoff aufnehmende Stoffe z. B. Honig anwenden. Ganz ähnlich wirkt die aus Krapp, Kleie und Potasche bestehende Potaschekküpe, welche in Frankreich sehr üblich ist. — Diese Methoden, namentlich die letzteren, liefern ein sehr ächtes Blau, wie sich schon aus den bekannten Eigenschaften des Indigblaus schliessen lässt. In den Küpen bilden sich Absätze, welche Kalk, Indigbraun u. s. w. und stets auch eine nicht unbeträchtliche Menge Indigblau enthalten. Wie man dieses werthvolle Pigment aus diesen Absätzen, so wie aus alten blauen Tuchlumpen u. s. w. ausziehen könne, ergiebt sich von selbst. — Man benutzt aber auch die Bildung der blauen Indigschwefelsäuren in der Färberei und nennt das auf diese zuerst von Barth in Grossenhayn angewendete Weise dargestellte Blau, sächsisch Blau (*Saxon blue*). Man bereitet sich zu dem Ende gewöhnlich eine dickliche Masse durch Behandlung von Indig mit salpetersäurefreiem Vitriolöl in Vorrath (Indigocomposition, Indigtinctur, *Chemic blue*). Vor der Anwendung verdünnt man mit Wasser, wodurch Unreinigkeiten, schwefelsaures Indigbraun und Phöniciuschwefelsäure ausgefällt werden, während im Wesentlichen nur

der Pflanzen zeigen, von den bisher erörterten geschieden werden müssen *). Sie sind im Allgemeinen durch ihre grosse Veränderlichkeit, ihre viel bedeutere Abhängigkeit von der lebendigen Entwicklung der Pflanze und den dieselbe bedingenden Einflüssen (namentlich Licht und Luft), durch ihre im Allgemeinen, wenigstens was die Blüthenfarben anlangt, schwierige Isolirbarkeit und Unanwendbarkeit zum eigentlichen Färben ausgezeichnet. Während die bisher aufgezählten Farbstoffe immer nur wenigen Pflanzen gemeinschaftlich oder nur auf eine beschränkt waren, finden wir hier eine, unserem Wissen nach wenigstens, auffallende Uebereinstimmung der verschiedensten Pflanzen und es giebt hier viele Erscheinungen, welche, wenn sie auch die Entwicklung dieser Farbstoffe aus ein und derselben Grundlage nicht geradezu beweisen, doch wenigstens die Versuche, eine solche nachzuweisen, sehr natürlich machen. Damit kann aber nicht gesagt sein, dass sich diese Farbstoffe so sehr von den bisher beschriebenen entfernen, dass ein jeder Zusammenhang

---

die beiden blauen Säuren zurückbleiben, indessen doch noch mit Indigroth und Indigbraun hinreichend verunreinigt, um schlecht zu färben. Man färbt daher schlechte Wolle in dieser Flüssigkeit aus und behandelt diese dann mit verdünnten kohlensaurem Alkali, wobei nur die blauen Säuren ausgezogen werden, das Uebrige aber mit braunrother Farbe auf der Wolle zurückbleibt. Mit der erhaltenen blauen Lösung färbt man dann wirklich. Hierbei entzieht die Wolle dem Alkali die blauen Säuren und verbindet sich damit wie eine Basis. Andere Zeuge müssen vorher mit Alaunlösung oder einem Barytsalze gebeizt werden, um einen Niederschlag von blauem Alaunerde- oder Barytsalze auf dem Zeuge zu bilden. — Schöner wird noch die Farbe, wenn man aus der durch kohlensaures Alkali erhaltenen blauen Flüssigkeit durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure das beigemengte schwefelsaure Indigbraun ausfällt. Indessen kann auch hier eine zu starke Wärme theilweise Zersetzung der blauen Säuren in Viridinschwefelsäure u. s. w. herbeiführen und die Farbe wieder verderben. Die vorzüglichste Methode ist daher die, nach welcher man sich des Indigcarmins (reinen indigblauschwefelsauren Kalis s. oben) bedient, und mit einer durch Schwefelsäure angesäuerten Auflösung desselben färbt. Uebrigens erhellt von selbst, dass diese zweite Art der Indigfarben (mit schwefelsaurem Indig) weit veränderlicher, also unächter ist, wie das Küpenblau. — Wie man durch Anwendung von Zinnchlorür, durch Behandlung der schon blau gefärbten Zeuge mit gelben Farbstoffen u. s. w. grüne und andere Nüancen erzeugt, kann hier natürlich nicht erörtert worden. Anm. der Uebers.

*) Dierbach unterscheidet so das Blau der Blüthen als Naturblau vom Blau des Indig und Lakmus (chemisches Blau); Huenefeld substituirt dafür die Ausdrücke actuell organische und Destructionsfarben. Anm. des Uebers.

fehlte. Im Gegentheile sind der Berührungspunkte genug da; die Säfte mehrerer Wurzeln z. B. der rothen Rüben enthalten einen blaurothen, dem Blüthenblau und dem Blauroth mancher Beeren ganz analogen Farbstoff. — Die gelben Blüthen enthalten z. Th. sehr beständige, theils den harzigen, theils den extractiven Farbstoffen sich anschliessende Farben — die Bildung des Hypericonroths scheint die Möglichkeit eines Ueberganges der Blüthenfarbstoffe in die fixeren harzigen Farbstoffe zu beweisen u. s. w. Endlich ist noch zu erwarten, was sich über die noch sehr dunkelen Beziehungen der ihrer Natur nach den Harzen und Fetten sich sehr nähernden Blattfarbstoffe zu den mehr extractiven Blüthenfarbstoffen ergeben wird. Im Allgemeinen aber steht fest, dass wir über diese ganzen Farbstoffe und namentlich ihre physiologischen Beziehungen noch so wenig wissen, dass auch hier eine mehr historische Darstellung gewählt werden muss. Die meiste Uebereinstimmung in der Farbe und die grösste Beständigkeit des Farbstoffs zeigen noch die Blätter, wenn wir davon jene untersten Stengelblätter ausnehmen, welche oft noch an dem Farbstoffe der Wurzel Theil haben und wenn wir absehen vom Indig, der in den Blättern selbst eigentlich noch nicht als Farbstoff fungirt, höchstens bei zunehmendem Alter oder dem Verwelken der Pflanze eine Blaufärbung bedingt*). Die allgemeine Farbe der Blätter (Stengel, Bracteen u. s. w.) ist die grüne, der empirische Name für ihren Farbstoff Blattgrün, (Pflanzenwachs Einhof, *Phytochlorainon* Giese, *Chromule verte* Macaire-Prinsep, Decandolle, harziges Blattgrün Gmelin, Chlorophyll Pelletier, Berzelius und die Neueren, *Chlorophyllite*, *Chromulite* Thomson). In unreiner, mit Kleber- und Stärkmehl vermischter Gestalt setzt sich derselbe oft freiwillig aus den ausgepressten Pflanzensäften, namentlich beim Abdampfen, als grünes Satzmehl ab. Rein wird er nach Marquart am besten erhalten durch Digestion der Blätter mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, Abdampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Aether, welcher beim Verdunsten das Chlorophyll zurücklässt. Macaire presste die Blätter erst mit kaltem Wasser ab, behandelte sie dann mit Aether (wodurch aber nicht allein Fett, sondern auch ein Theil des Chlorophylls ausgezogen werden musste) und hierauf erst mit Alkohol; den durch Abdampfen des letzteren erhaltenen Rückstand befreite er durch heisses Wasser vom Extractivstoff. Das Chlorophyll ist in Wasser unlöslich, in Alkohol Aether und Oelen auflöslich, jedoch selten, ohne einen beim Abdampfen entstandenen veränderten bräunlichen Rückstand zu lassen. Durch Digestion mit Wasser wird es endlich gelb und

*) Die blaue Färbung der Melamdpyrumlätter scheint auch von einem indigartigen Pigmente abzuhängen; eben so wird der Saft der Blätter von *Mercurialis perennis*, *Aloë succotrina*, *Orobus niger*, *Polygonum aviculare* erst an der Luft blau. Anm. des Uebers.

löst sich dann mit gelber Farbe in Alkohol. Auch die grüne alkoholische Lösung färbt sich im Sonnenlichte gelb und beim Abdampfen erhält man dann ein Gemenge von unverändertem Chlorophyll und einer löslichen gelben Substanz. In der Wärme zersetzt es sich schon vor dem Schmelzen (welches wenigstens nach Berzelius bei 200° noch nicht eintritt) ohne stickstoffige Produkte. Es löst sich mit blaugrüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure, mit Alkohol übergossen nimmt die Lösung eine indigblaue Farbe an. In Salzsäure löst es sich mit smaragdgrüner Farbe; die Lösung ist durch Wasser und Alkohol fällbar, der Niederschlag soll aber etwas chemisch gebundene Salzsäure zurückhalten. Essigsäure fällt aus den Lösungen des Chlorophylls schön grüne, in Alkohol und Aether nach dem Trocknen mit bläulichgrüner Farbe lösliche Flocken. In kochender Essigsäure ist das Chlorophyll mit apfelgrüner Farbe löslich. Chlor, Jod, Salpetersäure wirken zerstörend, bei längerer Einwirkung auch die genannten Säuren. In Kalilauge löst sich das Chlorophyll mit gelbgrüner Farbe; Erd- und Metallsalze fällen aus den Lösungen des Chlorophylls schöne grüne Verbindungen. — Berzelius hat gefunden, dass sich diese Eigenschaften etwas verändern beim Trocknen der Blätter. Die neutralen Lösungen sind dann mehr blau, die alkoholischen schmutzig grün; die concentrirte salzsaure Lösung ist grün, wird Anfangs durch Wasser gefällt, der Niederschlag löst sich aber beim Waschen mit Wasser wieder auf. Essigsäure giebt eine blaugrüne Lösung und beim Erkalten einen schwarzgrünen Absatz. Auch das Chlorophyll sehr dunkler Blätter (z B. von *Pyrus aria*) verhält sich etwas anders; es giebt in Weingeist und Aether dunkelgrüne, in Säuren und Alkalien braungrüne Lösungen; Wasser fällt aus den salzsauren Lösungen einen Niederschlag, der sich in Salzsäure von 1,14 nicht wieder auflöst.

Es ist bekannt, das die Blätter im Herbste eine gelbe, oft auch eine rothe Farbe annehmen; die Vermuthung, dass diese Veränderung von einer Verwandlung des Chlorophylls abhänge, lag sehr nahe. Macaire-Prinsep untersuchte das herbstliche Blattgelb (*Chromule jaune*) zuerst; er stellte es wie das Blattgrün dar, fand, dass es pomeranzengelb, schmelzbar, in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und Oelen leicht löslich sei, aus diesen Lösungen durch Alaun gelb gefällt werde. Alkalien sollen das Blattgelb und selbst die gelben Blätter wieder grün färben. Diess sieht Macaire als Restitution des Chlorophylls an, von dem er annimmt, dass es durch Aufnahme von Säure in Blattgelb übergehe. Dieser Uebergang hängt davon ab, dass die Blätter im Herbste keinen Sauerstoff mehr aushauchen, sondern eher absorbiren. Berzelius, welcher schon gezeigt hatte, dass Chlorophyll durch Säuren einmal verändert, nicht durch Alkalien wieder restituirt werde, machte einige Versuche mit dem durch kalte Digestion gelb gewordener Birnbaumblätter mit Alkohol ausgezogenen Blattgelbe, welches er Xanthophyll nennt. Die vollstän-

dige Ausziehung desselben wird durch ein ebenfalls in den gelben Blättern anwesendes Fett sehr erschwert; die Lösung setzt beim Erkalten und Destilliren theils eine körnige, theils eine schmierige gelbe Masse ab, welche wesentlich übereinstimmen. Durch schwache Kalilauge befreit man sie von etwas anhängendem Oele. Das noch nicht ganz reine Xanthophyll bleibt nun zurück und gleicht ganz einem gelb gefärbten, leicht schmelzbaren Fette. Es ist in Wasser unlöslich, wird aber am Lichte unter Wasser weich und geht in ein schwer in Alkohol lösliches Fett über. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser milchig. Schwefelsäure färbt das Xanthophyll braun. Kali löst es wenig mit gelber — durchaus nicht grüner — Farbe. — Der rothe Farbstoff der Blätter im Herbst soll nach Macaire-Prinsep ebenfalls von Säuren gegrünt werden. Nach Schuebler ist er ein Gemenge von Blattgelb mit dem rothblauen extractiven Farbstoffe der Blumen. Berzelius hat die herbstlichrothen Blätter von Kirschbäumen und Johannisbeersträuchern untersucht. Durch Alkohol erhielt er einen Auszug, welcher beim Destilliren Harz und Fett absetzte, davon abgesondert, mit Wasser verdünnt, mit Bleizucker gefällt wurde, so lange sich der erst grüne Niederschlag noch braun färbte. Dieser Niederschlag war eine Verbindung des Bleioxyds mit Pflanzensäuren und einem braunen Absatz, der sich aus dem rothen Farbstoff bildet. Er wurde abfiltrirt und die rückständige Lösung vollständig mit Bleizucker gefällt. Durch Zersetzung des rein grasgrünen Niederschlags mittelst Schwefelwasserstoff erhielt man einen in Wasser und Weingeist löslichen extractartigen rothen Farbstoff — Blattroth (*Erythrophyll*). Durch öfteres Abdampfen der Lösungen geht dieser Farbstoff in einen braunen, unlöslichen Absatz über. Kalkmilch fällt die Lösungen graugrün und entfärbt sie ziemlich — ohne sie zu bläuen*). Bleizucker giebt einen grünen Niederschlag. Auch Alkalien geben grüne Verbindungen. Aepfelsaures und citronsaures Bleioxyd verbinden sich damit zu einem blauen Körper. Diese Verbindungen werden, mit Ausnahme der Bleioxydverbindung, leicht braun. Der braune Absatz giebt nämlich mit Alkalien braune Verbindungen. Uebrigens oxydirt sich das Blattroth nicht, so lange es in Verbindung mit freien Säuren ist. Daher kommt es, dass sich die rothen Beeren so gut halten. Berzelius fand nämlich, dass der Farbstoff der Vogelbeeren und rothen Johannisbeeren vollkommen (bis auf kleine Farbennüancirungen) mit dem Blattroth übereinkommt. Er macht darauf aufmerksam, dass die meisten Pflanzen, welche rothe Beeren tragen, im Herbste rothe Blätter bekommen. Huenefeld giebt an, dass die herbstlichrothen Blätter der Kirschbäume, Pflaumenbäume und des Sumachs in Alkohol, welcher

*) Wodurch die Schuebler'sche Annahme widerlegt wird, dass das Roth der meisten Blüthen ein durch Säure geröthetes Blau sei, was hier offenbar nicht Statt findet. Anm. des Uebers.

schweflige Säure enthält, gelb werden. — Das Braunwerden der Blätter im Herbst hängt einfach von der Bildung eines braunen Extractabsatzes aus den extractiven Stoffen der Blätter ab.

Durch diese Erfahrungen ist nun allerdings erwiesen, dass die Veränderungen der Blattfarben nicht so einfach erklärt werden können, wie Macaire-Prinsep wollte; doch bleibt es wahrscheinlich, oder gewiss, dass sie durch Veränderung des Chlorophylls erklärt werden müssen. Diese Veränderung scheint aber keine rein chemische zu sein, sondern von dem in Folge veränderter Organisation des Blattes abgeänderten physiologischen Bildungsprocesse abzuhängen. — Das Xanthophyll kommt übrigens auch schon in grünen Blättern vor und es trägt, so wie die angegebenen Modificationen des Blattgrüns zu Erzeugung der verschiedenen Nüancen wesentlich bei. Reines Chlorophyll kommt nach Berzelius in den Blättern kaum in so grosser Menge vor, als die Farbstoffe in gefärbten Zeugen. Was man daher gewöhnlich unter diesem Namen aufführt, ist ein Gemenge harziger und fettiger Stoffe, durch Chlorophyll gefärbt.

Die Blüthen zeigen eine grosse Mannichfaltigkeit der Farben; nach Schuebler sind am häufigsten die weissen, nach diesen die rothen und gelben, die violetten, weiterhin die blauen u. s. f. Bestimmte Beziehungen der Farbe zum Geruch, wie sie Schuebler zu finden gesucht hat, existiren wohl nicht. Von jeher sind Bestrebungen gemacht worden, die Blüthenfarben unter gewisse Hauptgesichtspunkte zu vereinigen. Dabei kam man zeitig auf die Idee, alle Blüthenfarben aus dem Chlorophyll herzuleiten, während sich ebenso bald die Bemerkung aufdrang, dass dabei ein gewisser Gegensatz zwischen Gelb und Roth oder Blau Statt finde. Schuebler, Decandolle und Lamarck kamen darin überein, dass das Grün als Indifferenzpunkt anzusehen sei und von ihm einerseits die oxydirte Farbenreihe, das Roth und Blau, andrerseits die desoxydirte, das Gelb und Orange, abgeleitet werden müsse *). Sie sprachen sich aber nicht bestimmt darüber aus, ob alle diese Farben wirklich aus dem Blattgrün entstehen. Macaire-Prinsep that diess geradezu, und nannte alle Farbstoffe *chromule* mit dem Beisatz der Farbe. Er ging aber dabei von der falschen Thatsache aus, das Blattgrün durch Säuren roth oder gelb, durch Alkalien wieder grün werde. Die Idee, dass Roth durch Säure, Grün und Blau durch Alkali bedingt sei, hat Hasselquist schon vor 100 Jahren angedeutet, Lemaire-Lisancourt bestimmt ausgesprochen. Allen diesen Angaben lagen jedoch weit mehr vorgefasste Meinungen, als Thatsachen zum Grunde. Was in experimenteller Hinsicht

*) Voigt drückt diess anders aus, indem er den rothen Farbstoff im Allgemeinen feucht (extractiv), den gelben trocken (harzig) nennt. Anm. d. Uebers.

geschehen ist, um diesen Gegenstand aufzuhellen, gehört hauptsächlich der neueren Zeit an. Den neuesten Theorien liegen daher auch mehr Thatsachen zum Grunde. Ehe wir indessen zu diesen übergehen, wollen wir kurz das Factische referiren:

a) Rothe und blaue Blüthen. Der Umstand, dass die meisten rothen Blüthenfarbstoffe durch Säuren gelb oder hochroth gefärbt, durch Alkalien gebläut, oder (wie die blassrothen Rosen und die Klatschrosenblätter) gegrünt werden, während blaue Blüthen im Allgemeinen durch Säuren in Roth, durch Alkalien in Grün übergeführt werden, hat schon lange auf den Gedanken einer Uebereinstimmung aller in Bezug auf die Grundlage und auf ein Bedingtsein der Nüancen durch Säure und Alkali geführt. Die Seltenheit eines reinen Blaus, während Violet so häufig ist, sprach auch dafür. Man wusste ferner schon früher, und Schuebler bestätigte diess, dass sich der rothe und blaue Farbstoff in Wasser und Weingeist auflöst, aber nur durch letztern den Blüthen leicht vollständig entzogen werden kann; der Auszug fällt in der Regel etwas blässer aus, als die Blüthe. Gegen das Licht sind die blauen Farbstoffe im Allgemeinen sehr empfindlich, sie bleichen schon in der Blüthe. Indessen giebt es auch blaue Blüthen, wie z. B. *Delphinium*, welche die Farbe sehr hartnäckig behalten. — Dass die Bleichung der rothen Blüthen durch schweflige Säure von einer Verbindung mit dieser herrührt, haben Grotthuss und Planche bewiesen. Durch verdünnte andere Säuren wird die Farbe sogleich hergestellt. Durch Säure geröthete blaue Blüthen werden durch schweflige Säure zuweilen wieder blau und dann weiss. Verlängerte Einwirkung concentrirter Alkalien und Säuren zerstört den Farbstoff allemal. — Dass in allen rothen Blüthen derselbe Farbstoff vorhanden sei, suchte zuerst Schuebler darzuthun, welcher in allen Tincturen rother Blüthen dasselbe Verhalten zu Säuren beobachtete, während Alkalien alle Abstufungen von Blau, Grün und Braun erzeugten. An den Tincturen aller blauen Blüthen bemerkte er Röthung durch Säure und Gährung durch Alkali. Er fand es aber unmöglich, die durch Säuren veränderte Farbe durch Alkalien wieder in Blau überzuführen. Manche rothe und blaue Blüthen werden schon durch kalkhaltiges Wasser verändert *). Manche werden schon durch kohlensaures Kali verändert, andere z. B. das Roth von *Papaver Rhoeas* nicht. Die durch Salzsäure hochroth gefärbte Lösung des Klatschrosenroths wird durch Kalk nach Smithson dunkelroth; dann durch Kali grün. Der mit Salzsäure geröthete Delphiniumfarbstoff wird von kohlensauren Alkalien blau, während er vor der Behandlung mit Säuren

*) Sehr empfindlich ist unter andern der Veilchenfarbstoff, der daher auch als Reagens benutzt wird.

Anm. des Uebers.

dadurch grün wurde. Violette Blüthen verhalten sich wie blaue oder rothe. Man fand auch, dass sich der Farbstoff der rothen Rüben, des Rothkrauts, der Hollunderbeeren u. s. w. eben so verhalte. — ELSNER machte zuerst den Versuch, den rothen Blüthenfarbstoff zu isoliren. Er behandelte die Blumenblätter vorläufig mit Aether, zog dann den Farbstoff durch Alkohol aus, verdampfte, löste wieder in Wasser, fällte durch Bleiessig, zersetzte den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff und dampfte das Filtrat ab. Er erhielt so aus einer grossen Anzahl rother Blüthen eine rothe, glänzende, an der Luft feucht werdende, in Wasser und Weingeist leicht, in Aether und Oelen nicht lösliche Masse, welche keinen Stickstoff enthielt, durch Säuren hochroth, durch Alkalien hellgrün und gelb, durch kohlensaure Alkalien schön grün gefärbt, von Zinnchlorür, Bleiessig, Bleizucker und salpeters. Quecksilberoxydul mit verschiedenen grünen, gelben und violetten Nüancen gefällt wurde. Eben so verhielt sich der Farbstoff aus den Bracteen von *Melampyrum arvense*, aus den rothen Blättern von *Cladium bicolor* und von *Lythrum Salicaria*, aus den Oberhäuten der Kirschen, Johannisbeeren, Vogelbeeren. Dieser rothe Farbstoff ist dem Erythrophyll von BERZELIUS äusserst ähnlich. Auch mit dem Hämatin (s. d.) zeigt er viel Uebereinstimmung. Die von verschiedenen Chemikern über den meist in der Oberhaut sitzenden Farbstoff der violetten und (sogenannten) blauen Beeren des Hollunders, des *Vaccinium*, der *Actaea spicata*, *Phytolacca decandra*, *Rubus caesius*, *Ligustrum vulgare*, *Rubus Idaeus*, des Weins u. s. w., über den Farbstoff der Radieschenschalen und Runkelrüben, des Kohls u. s. w. stimmen, bei ihrer Unvollständigkeit, im Wesentlichen hiermit überein, doch lassen sich die einzelnen Abweichungen hier unmöglich aufzählen. — HUENEFELD fand bei einer Reihe von Versuchen, die er nicht mit dem isolirten Farbstoffe, sondern mit den nach seiner Methode ohne Veränderung des Farbstoffs getrockneten blauen Blüthen vieler Pflanzen anstellte, im Wesentlichen dasselbe. Er fand, dass Zusammenwirken von Feuchtigkeit, Licht und Sauerstoffgas die Bleichung unter Bildung von Kohlensäure am schnellsten bewirke, langsamer Sauerstoff im Dunkeln, gar nicht Wasserstoffgas. Wärme wirkte nur bei gleichzeitiger Feuchtigkeit schnell zerstörend. Auch destillirtes Wasser zieht den blauen Farbstoff gut aus, absoluter Alkohol nicht. Dass die blauen Blüthen oft beim Trocknen die Farbe ändern, erklärt der Verf. dann, wenn die Farbe beim Befeuchten wieder erscheint, durch Annahme einer Hydratfarbe (?). Ueber die Wirkung der Säuren und Alkalien wird nichts Neues beigebracht. Die Gelbfärbung durch Alkalien ist schon Zerstörung. Schwefelwasserstoff wirkt hier nur röthend, nicht bleichend. Die röthlichblauen Farben werden durch Eisenvitriol schön indigblau, eben so der Farbstoff der violetten Beeren. HUENEFELD hat ferner nachgewiesen, dass die blaue und violette Färbung nicht von einem Eisen- oder Mangangehalt (wie MEISSNER behauptete)

abhängen könne, denn ein solcher fand sich auch in mehrern weissen Blüthen und stand in gefärbten gar nicht im Verhältniss der Färbung. Er spricht sich wie Berzelius dahin aus, dass es auch rothe Blüthenfarben gebe, welche nicht aus Blau entstanden seien, dass überhaupt eine einfache Säuerung oder dergl. nicht zu Erklärung der verschiedenen Pflanzenfarben hinreiche; dagegen hat er aber andere rothe Blüthenfarben bestimmt in Blau zurückgeführt, durch vorsichtige Behandlung mit Morphium oder mit Natronbicarbonat, z. B. Päonien. Während Huenefeld mehr der Ansicht gewiss war, dass die verschiedenen Pflanzenfarben von verschiedenen Radikalen herzuleiten sind und dass die Veränderungen der Intensität und die verschiedenen Nüancen wohl meist von verschiedenen übereinander liegenden Lagen desselben Pigments oder verschiedener abhängen, vertheidigt Marquart die entgegengesetzte Ansicht, nämlich die Annahme eines Grundradikals für die correspondirenden Farben, wenn er auch jener Superposition von Farbenschichten ihren Einfluss einräumt.

Marquart nimmt nur drei Grundfarbstoffe der Blüthen und Blätter an: Chlorophyll, Anthokyan und Anthoxanthin. Die beiden letztern entstehen aus dem ersteren, und zwar das gelbe, harzige Anthoxanthin durch Aufnahme von Wasser (Chlorophyll wird durch Digestion mit Wasser gelb); das blaue Anthokyan durch Abgabe von Wasser (Chlorophyll wird mit Schwefelsäure blau). Das Anthokyan ist die Grundlage jeder blauen und rothen Blüthenfarbe; es giebt in Verbindung mit schwächeren Säuren Violet, mit stärkeren Roth. Durch Superposition verschieden gefärbter Schichten, und gleichzeitiges Auftreten von Anthoxanthin, wobei das letztere allemal nahe im Innern, das Anthokyan unmittelbar unter der farblosen Epidermis abgelagert wird, entstehen die verschiedenen Nüancen. Alle rothe Farben reagiren sauer und sind leichter in Weingeist löslich. Die Knospen der rothen und blauen Blüthen gehen von Grün durch Weiss in Roth und endlich in Blau über; beim Verblühen wird Blau wieder zu Roth. Dabei ist ein directer Einfluss des Sonnenlichts weniger nöthig, als überhaupt ungestörte Lebensthätigkeit. Den Uebergang vom Chlorophyll zum Anthokyan scheint ein ungefärbtes Harz, Blumenharz, zu bilden, welches in den weissen Blüthen allein, in den andern neben dem Farbstoff vorhanden ist. — Sowohl Anthoxanthin, als Anthokyan lassen sich durch Alkohol ausziehen; die sehr verschieden gefärbten Tincturen lassen beim Abdampfen einen Rückstand, welcher sich ganz in Wasser löst, wenn er nur Anthokyan ist; Anthoxanthin und Blumenharz bleiben ungelöst zurück. — Das reine Anthokyan ist in Wasser und wasserhaltigem Weingeist mit blauer dem Auge verschwindender Farbe, in absolutem Alkohol und Oelen gar nicht löslich. Die Lösungen werden durch Säuren geröthet, durch Alkalien gegrünt und später gebräunt. Bleisalze geben einen grünen Niederschlag, Alaun eine intensiv blaue, Zinn-

chlorür eine violette Färbung. Concentrirte Schwefelsäure löst das Anthokyan mit gelbbrauner Farbe, die Lösung wird beim Verdünnen purpurroth. An der Luft in der wässerigen Lösung zersetzt sich das Anthokyan allmählig, wird violet, sauer, endlich braungelb und harzartig, es wird dann von Säuren nicht mehr geröthet. — Das Anthokyan violetter Blüthen ist etwas löslicher. — Das geröthete Anthokyan rother Blumen reagirt schon in der geistigen Lösung sauer, wenn wenig Blumenharz anwesend ist. Säuren erhöhen nur die Farbe, Alkalien restituiren erst das Blau und erzeugen dann Grün. Die harzartige Veränderung erleidet das rothe Anthokyan am schnellsten. — Oeffnet man an gefleckten Balsaminenstengeln die Zellen, welche den Farbstoff enthalten, so entweicht Kohlensäure und das Anthokyan wird blau. — Die Eigenschaft des Anthokyans, in einen harzartigen Zustand überzugehen, hat nach Marquart Täuschungen und die irrige Annahme rother harziger Blumenfarbstoffe veranlasst. Diese sind nur verändertes Anthokyan. Die Täuschung wird noch grösser, wenn zugleich Anthoxanthin, was von Natur harzig ist, vorkommt. Als solche Verbindungen von Anthoxanthin und harzig gewordenem Anthokyan sieht Marquart das sogenannte harzige Hypericonroth von Buchner und das Carthamin (s. oben) an. Er hat wenigstens durch Extraction der frischen gelben Blumenblätter von *Hypericum perforatum* einen durch Wasser in geröthetes Anthokyan und Anthoxanthin trennbaren Farbstoff erhalten.

b) Gelbe Blüthen. Es ist schon bemerkt worden, dass der Gegensatz zwischen den gelben und den blauen und rothen Blumen lange schon bekannt gewesen ist. Es ist gerade hier das Gelb mehr harzig, während bei den andern Farbstoffen, die früher abgehandelt wurden, das Gelb vorzugsweise extractiv war. Manche Täuschung ist vielleicht dadurch entstanden, dass man orangefarbige Blumen, welche oft sich den rothen anschliessen, ohne weiteres zu den gelben versetzte. So kommt z. B. der von John im *Tropaeolum majus* gefundene Farbstoff sehr mit dem Blumenroth überein. Caventou hat in der Narcisse einen löslichen und einen unlöslichen gelben Farbstoff gefunden, beide vielleicht nur durch Nebenbestandtheile verschieden. Den von Robiquet aus *Narcissus Tacetta* durch langsame Extraction mit Aether erhaltenen, von Oel sehr verunreinigten, krystallisirbaren, sublimirbaren, geruch- und geschmacklosen gelben Stoff kann man wohl unter die flüchtigen Oele setzen, mit denen er in näherer Beziehung zu stehen scheint. — Nach Marquart enthalten alle gelben Blüthen Anthoxanthin, welches zwar an sich in Wasser unlöslich, aus dem Pflanzentheil aber doch nicht selten durch Wasser ausziehbar ist (wonach sich also auch die gelben extractiven Farbstoffe der Chamillenblüthen, der Solidago u. s. f. damit identificiren lassen würden). Es ist in Alkohol, Aether und Oelen löslich, wird im trocknen Zustande von concentrirter Schwefelsäure indigblau, später

purpurroth gefärbt, was durch Wasseranziehung wieder verschwindet. Salzsäure färbt es erst grün, dann blau. Alkalien wirken wenig ein. Bleizucker fällt die Lösung gelblich, Eisenchlorid olivengrün. — Schuebler bemerkte im Gegentheil wenig Einwirkung von Säuren, dagegen stete Bräunung durch Alkalien. Diess kann daher rühren, dass rein gelbe Blüthen, welche gar kein Anthokyan enthalten, selten sind. — Nach Huenefeld zeichnen sich gelbe Blumenblätter auch im Allgemeinen durch Stärkmehlgehalt aus.

c) Orangefarbige Blüthen enthalten nach Marquart nur geröthetes Anthokyan und Anthoxanthin in verschiedenen Verhältnissen; Braun entsteht aus Chlorophyll und geröthetem Anthokyan; Schwarz ist, wie man schon früher wusste, nur ein sehr dunkles Blau, Violet oder Grün. Reines Grün kommt wohl auch selten an Blumenblättern vor, es hängt von Chlorophyll ab.

d) Die weissen Blüthen enthalten meist noch geringe Mengen von Farbstoff, wie man durch die Behandlung mit Säuren und Alkalien leicht ermittelt. In ihnen sticht nach Marquart besonders das Blumenharz, oder Antholeucoin vor, ein wenig gefärbtes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Harz, welches von Aetzkali, Bleizucker, Eisenchlorid nicht verändert, von Schwefelsäure gebräunt und an der Luft später geröthet wird.

Damit wäre so ziemlich alles erschöpft, was wir über diesen Gegenstand wissen. Man sieht, dass im Factischen trotz der verschiedenen Benennungen eine ziemlich gute Uebereinstimmung herrscht, desto geringere in Bezug auf die Erklärung der Thatsachen. Es fehlen noch Versuche über die Genesis der Farben; daher haben auch die neuesten Versuche von Huenefeld, welche im Wesentlichen frühere Beobachtungen bestätigen und einige neue Specialitäten hinzufügen, das eigentliche Verständniss der Sache nicht wesentlich gefördert. Dass sich bei dieser Lage der Dinge über die physiologische Bedeutug der Farben und über den eigentlichen Einfluss des Lichts und andere Potenzen auf ihre Entwicklung noch nichts sagen lässt, leuchtet ein. Der Grundsatz ist wohl vor der Hand festzuhalten: dass keine der oben vorgetragenen Theorien eine zureichende und in allen Punkten durch directe Thatsachen unterstützte ist.]

Anhang.

Von der Anwendung der Farbstoffe.

[Die Farbstoffe werden, abgesehen von der medicinischen Wirksamkeit der Farbstoffe unserer ersten Abtheilung, welche theils schon erwähnt ist, theils in der letzten Abtheilung berücksichtigt werden wird, zunächst angewendet als Reagentien. Man benutzt nämlich die Veränderlichkeit man-

cher Farbstoffe durch Säuren und Alkalien zu Nachweisung der sauren und alkalischen Beschaffenheit und noch jetzt ist das Verhalten zu Pflanzenfarben das Hauptkriterium in dieser Hinsicht. — Am Allgemeinsten wendet man an Lackmus, Veilchen, Fernambukholz und Kurkuma. Man wendet alle diese Farbstoffe entweder in Gestalt eines wässerigen (der Haltbarkeit wegen auch wohl mit Alkohol versetzten) Auszuges, weit häufiger aber in Gestalt der Reagenzpapiere an, welche man dadurch bereitet, dass man ungeleimtes Papier möglichst schwach, aber doch deutlich, mit diesen Infusionen färbt und bei gelinder Wärme trocknet. Nur die Veilchentinctur wird stets als solche benutzt. Sie wird bekanntlich von Alkalien gegrünt, von Säuren geröthet. Kurkuma- und Fernambukpapier sind nur für Basen — doch wird z. B. ersteres auch von Borsäure gebräunt. Die allgemeinste Anwendbarkeit hat Lackmus, obgleich diese Farbe an sich gegen Alkalien indifferent ist. Wie man sich ein sehr empfindliches blaues und ein geröthetes Lackmuspapier verschafft, ist schon bei Lackmus erwähnt worden. — Neuerdings hat Hengt den blassrothen wässerigen Auszug mehrerer Epilobiumblüthen (*E. rivulare*, *parviflorum*, *hirsutum*), welcher durch Säure hochroth, durch Alkali grün gefärbt wird, als besonders empfindlich empfohlen.

In der Pharmacie finden die Farbstoffe als solche jetzt keine sehr grosse Anwendung mehr. Alkanna, Santelholz, Drachenblut, Kurkuma, Safran, Indig kommen vor, um Zahnpulvern, Salben u. s. w. eine angenehme Farbe zu ertheilen. Auch der Veilchensyrup kann gewissermassen hieher gerechnet werden. Es versteht sich, dass man, wenn die Farbe bestimmter Zweck ist, weder freie Säuren noch Alkalien, oder (in Lösungen) Metallsalze damit verbinden darf.

Weit bedeutender ist die eigentliche technische Anwendung der Farben. Im Allgemeinen wendet man die vegetabilischen Farbstoffe nicht in reiner Gestalt, sondern in Form eines Auszugs aus dem Pflanzentheile an. Man hat aber bekanntlich eine doppelte Anwendung der Farben, zum Malen und zum Färben. Beim Malen kommt eine bestimmte Relation zwischen Farbe und Unterlage nicht in Frage; die Farbe bedeckt hier bloss und es kommt daher nur auf die Löslichkeit oder Zertheilbarkeit derselben und darauf an, dass sie sich für sich hält. Für die Oelmalerei und Stubenmalerei sind daher die Pflanzenfarben höchstens als Lacke, d. h. in Form einer haltbaren Verbindung mit Alaunerde, welche aus den Lösungen der meisten Farbstoffe durch Fällung mit Alaun erhalten wird, anwendbar. Die Malerei mit Wasserfarben zieht schon mehr Pflanzenfarben in Gebrauch, namentlich Gummigutt, Saftgrün u. s. w. Dabei ist aber zu bemerken, dass Pflanzenfarben — die Lackverbindungen derselben ausgenommen — nicht decken, d. h. in dünnen Lagen durchsichtig sind. Chemisches kommt beim Malen selbst nicht in Betracht.

Desto mehr beim Färben, wobei eine bestimmte Relation zwischen Farbstoff und dem zu färbenden Stoffe eintritt. Der zu färbende Stoff ist stets Faserstoff, thierischer (Wolle, Seide) oder pflanzlicher (Leinen, Baumwolle, zuweilen auch Holz und Papier). Beide Arten des Farbstoffs haben die Fähigkeit, sich mit vielen Farbstoffen chemisch zu verbinden, entweder unmittelbar und ohne eine Zwischensubstanz oder durch Vermittlung eines andern Stoffs, welcher gleichzeitig Verwandtschaft zum Farbstoff und zur Faser hat. Jeder Farbstoff, welcher das erstere thut, heisst in Bezug auf die Art des Faserstoffs, welche gerade in Frage kommt, substantiv, die andern adjectiv. Die zu Befestigung der adjectiven Farben dienenden Substanzen heissen im Allgemeinen Beizen (*mordans*). In Bezug auf letztere ist zu berücksichtigen, dass sie, sich ebenfalls mit den Farbstoffen verbindend, oft die ursprüngliche Farbe sehr verändern und in diesem Falle die bestimmte Farbe erst während des Färbens gebildet wird. Das auffallendste Beispiel hiervon ist das Schwarzfärben mit Eisenbeize und gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten, wo auf dem Gewebe selbst erst das schwarze gerbsaure Eisen gebildet wird. Eine solche verändernde Einwirkung haben namentlich die Metallsalze und der Gerbstoff. Von jenen sind hauptsächlich Zinnchlorür, Kupfervitriol und essigsaures Eisen üblich und wirken natürlich am stärksten auf die Farbstoffe, welche sich mit den Metalloxyden zu vereinigen vermögen. Die essigsaure Thonerde ist ein Beizmittel, welches die Farbe am wenigsten verändert; überhaupt das häufigste. — Je weniger die Farbe nun durch Licht und Luft verändert, je schwieriger sie durch Wasser, Seife, Alkalien, Säuren aus ihrer Verbindung gerissen wird, um so ächter nennt man sie. Die unächtesten Farben werden schon durch Wasser ausgewaschen und hier ist kaum eine chemische Verbindung mit dem Zeuge anzunehmen. Selbst die ächtesten Farben werden aber durch Chlor und Salpetersäure zerstört. — Mit Wolle verbinden sich die meisten Farben als substantive, mit Leinen die wenigsten. Baumwolle hält etwa die Mitte. Seide steht der Wolle am nächsten. Alle diese Materialien müssen aber den Faserstoff in seiner reinsten Gestalt darbieten, d. h. von Fett u. s. w. befreit, vollständig gebleicht sein. Das Verfahren bei sogenanntem Uni (d. h. ohne Muster) Färben besteht ganz einfach darin, dass man das Zeug entweder sogleich, oder nachdem man es in einer Auflösung der gewählten Beize eingeweicht, wieder ausgespült und getrocknet hat, bei der durch Erfahrung als angemessen bewährten Temperatur in einer Abkochung des Farbstoffs (*Flotte, bain, bath*) so lange herumbewegt, bis es die verlangte Farbe angenommen hat, dann mit reinem Wasser abspült und trocknet. Bei zusammengesetzten Farben, namentlich grün, kommt es auch vor, dass mit zwei verschiedenen Farben nach einander gefärbt wird; dabei ist nur eine Juxtaposition, keine Verbindung der beiden Farbstoffe anzunehmen. Von mineralischen Farbstoffen werden

nur Berlinerblau und Eisenoxyd zum Unterfärben gebraucht. Ersteres ist eine substantive Farbe. Letzteres wird auf der Faser selbst erst erzeugt, indem man mit essigsaurem Eisenoxydul beizt und in einem Bade von Blutlaugensalz und Schwefelsäure ausfärbt. — Die Wirkung der Beizen anlangend, so wird Alaun oder essigsaure Thonerde und Weinstein am häufigsten angewendet, namentlich für helle Farben; Eisen- und Kupferbeize, so wie gerbstoffige Substanzen (Galläpfel, Scharte, Blauholz) zu dunkeln Tönen, schwärzlichen, grauen und braunen Nüancen. Zinnsalz verändert fast jeden Farbstoff auf besondere Weise, erzeugt aber namentlich prächtige und brennende Farben, wobei die freie Säure stark im Spiele ist. — Ueber die einzelnen Farben lässt sich nur im Allgemeinen Folgendes sagen: Für Wolle sind substantiv ausser Eisenoxyd und Berlinerblau: Orleans, Orseille, Persio, Krapp; man färbt sie mit Cochenille scharlach bis orange (mit Zinnsalz); mit Rothholz carmoisin, mit Blauholz violet, mit Blauholz und Kupfervitriol oder Eisenvitriol schwarz und alle Nüancen von grau, braun, selbst blau und grün; Orseille und Persio lila, blau; mit Krapp für sich roth und orange, mittelst Eisenbeize auch braun; mit Sandelholz braun und olivengrün; mit Quercitron, Wau und Scharte gelb und grün; mit Fisetholz, Kurkuma orange und scharlach; mit Indig in der Küpe blau, grün, schwarz und grau. — Für Seide gilt ziemlich dasselbe; hier findet auch namentlich Safflor für rosa und ponceau und der schwefelsaure Indig Platz. — Baumwolle hat höchst wenig substantive Farben (z. B. Blauholz mit Kupfervitriol), sie wird daher stets vorläufig gebeizt. Am häufigsten in Anwendung sind Indig, Blauholz, Quercitron, Wau, Rothholz, Safflor, die zusammengesetzten Farben mittelst gerbstoffiger Mittel und Eisen und namentlich Krapp, welcher alle Nüancen von roth, braun und violet liefert. Eine ganz eigenthümliche Farbe auf Baumwolle ist das sogenannte Türkischroth, ostindischen Ursprungs. Hierzu wird das Zeug erst mit Potaschelösung, dann mit einer aus Kuh- oder Schafmist, Baumöl und Potasche bestehenden Flüssigkeit, sodann blos mit Oel und Potasche behandelt, wieder gespült, mit Galläpfelabkochung, dann mit Alaun gebeizt und endlich ausgefärbt. Das ausgefärbte Garn (denn man färbt gewöhnlich das Garn, nicht die Gewebe, türkischroth) wird endlich wieder mit Seifenwasser, mit Zinnsalz u. s. w. behandelt, was man aviviren nennt, worauf erst die Farbe schön wird. Der Process hierbei ist noch nicht ganz aufgeklärt. Die Bildung fetter Säuren und eine Verbindung derselben mit Krapproth scheint im Spiele zu sein. Eine eigenthümliche Erscheinung beim Krapp ist ferner, dass er nur bei Gegenwart von bestimmten Mengen kohlensauren Kalks schön färbt, daher man nur mit Avignoner Krapp, der auf Kreideboden wächst, ohne einen besondern Kreidezusatz färben kann. Namentlich die Mühlhausener Fabrikanten haben sich viel Verdienst um Aufklärung dieser auch in chemischer

Hinsicht äusserst interessanten, aber für die Behandlung an diesem Orte zu weitläufigen Beziehungen erworben.

Von dem Färben etwas verschieden, obgleich auf dieselben Principien sich stützend, ist das Drucken, d. h. die Erzeugung gemusterter Zeuge. Die erwähnten Grundsätze werden hierbei so gehandhabt, dass man nur gewisse Stellen für Aufnahme von Farbstoff empfänglich macht, andern diese Empfänglichkeit wieder raubt u. s. f. Ein Theil der Farben oder Beizen, meist die das Muster oder die Zeichnung bildenden, wird namentlich entweder mit Formen, oder Platten, oder Walzen auf das Zeug gedruckt, der Grund aber gleichmässig ausgefärbt. Zu diesem Ende beizt man entweder das ganze Zeugstück von Anfang herein (und druckt dann die Farbe auf), oder man druckt die mit irgend einer indifferenten Substanz (Stärke, Gummi u. s. w.) verdickte Beize nur stellenweise auf und färbt dann im Farbebade aus, wobei sich dann nach dem Spülen nur das Muster gefärbt darstellt. Im zweiten Falle zuweilen auch mit verschiedenen Formen verschiedene Beizen für verschiedene Farben. Gewisse Beizen nennt man Aetzbeizen oder *rongeants*, sie sollen durch ihre Wirkung eine bereits durchgängig mit dem Zeuge verbundene oder nachher erst aufzutragende Beize auflösen, dass sie durch Spülen entfernt werden kann, also die betreffenden Stellen keine Farbe annehmen; oder man nimmt auch von einem durchaus unigefärbten Zeuge damit stellenweis die Farbe weg und erzeugt so ein weisses Muster auf dunklem Grunde; diese *rongeants* sind vegetabilische Säuren, für Krapp Chlor. Aehnlich wirken die Reservagen, Mittel, welche man ebenfalls zu stellenweiser Verhinderung der Färbung aufdruckt; so z. B. reducirende Mittel beim Ausfärben in der Indigküpe. Man kann auf diese Art begreiflicherweise auf sehr verschiedene Weise alle mögliche Arten farbiger Muster auf weissem Grunde oder weisse Muster auf farbigem Grunde erzeugen und zwar durchaus ächt. — Für die vielfarbigen Drucke, welche sich auf diese Weise nicht vollführen lassen, hat man nun die sogenannten Tafelfarben. Man mengt hier die Farbe vorläufig mit der Beize und einem Verdickungsmittel und druckt sie auf den Zeug, welcher in vielen Fällen bereits auf die angegebene Weise ächt zweifarbig gedruckt worden ist, auf. Dabei fehlt aber nun die zu einer ächten Farbe wesentliche Bedingung einer dreifachen Verbindung zwischen Faser, Beize und Farbstoff, denn man kann so nur ein mehr mechanisches Anhängen erreichen. In vielen Fällen bewirkt man eine nachträgliche Befestigung durch das Dämpfen, d. h. dadurch, dass man die bedruckten Zeuge einige Zeit in geeigneten Apparaten der Einwirkung der Wasserdämpfe aussetzt. Die zu erreichende Mannigfaltigkeit ist hier gar nicht beschränkt, aber stets bleiben diese Tafeldruckfarben oder Dampffarben weniger ächt, daher denn auch sehr häufig bemerkt wird, dass das auf-

gedruckte Muster sich verändert, ausgewaschen wird, während der ächt gefärbte Grund mit seinem ursprünglichen Muster aushält.

Auf demselben allgemeinen Grundsatze und den Eigenschaften der Farbstoffe beruht die Kunst, Farben wieder aus den Zeugen zu entfernen und andre zu substituiren. Es ist auch hiernach begreiflich, dass man die durch Einwirkung saurer und alkalischer Stoffe entstandenen Flecken nicht für jede Farbe auf gleiche Weisse wegbringen, d. h. die Farbe restituiren kann. In vielen Fällen geht diess durch Anwendung eines entgegengesetzten Mittels, häufig ist aber eine förmliche Reproduction der Farbe nach den Regeln der Färberei nöthig. — So viel, um die Hauptprincipien dieses in chemischer Hinsicht äusserst interessanten Zweiges nothdürftig kennen zu lernen. Der grösste Theil der interessanten auf chemischem Wege erklärten und meist noch zu erklärenden Erscheinungen hat hier freilich nicht berührt werden können. — Nur noch eine allgemeine Bemerkung über Prüfung der Farbematerialien. Von allen Mitteln, den Farbstoffgehalt eines Farbematerials vorläufig zu prüfen, hält nur eins völlig Stich. Dieses ist ein Probefärben im Kleinen. Für den Techniker kann es durch kein andres ersetzt werden. Von den übrigen Mitteln sind die Colorimeter von Payen und Collardeau noch am besten. Sie beruhen auf Vergleichung der Farbeintensität zweier gleich langen Flüssigkeitssäulen, von denen die eine ein Auszug eines seinem Gehalte nach bekannten Farbematerials, die andere ein Auszug des zu prüfenden ist. Diese Instrumente lassen sich umgekehrt, bei Anwendung desselben Farbstoffs, aber verschiedner entfärbender Flüssigkeiten oder anderer Körper (z. B. Kohle) auch zu Bestimmung der entfärbenden Kraft der Bleichsalze, der Chlorlösungen, der Kohle u. s. w., also als Decolorimeter gebrauchen und haben in letzterer Beziehung (welche bei Payen die ursprüngliche ist) fast grösseren Werth.]

Capitel III.

Fette Oele *(olea pinguia, expressa; pinguedines; huiles graisses; fixed oils)* und Wachs *(cera, cire, wax).*

[Unter Fetten oder fetten Oelen versteht man neutrale, stickstofffreie, entweder bei gewöhnlicher Temperatur flüssige oder doch bedeutend unter 100° schmelzbare, in Wasser ganz unlösliche, an sich geruch- und geschmacklose, auf Papier durchsichtige, beim Erwärmen nicht wieder verschwindende Flecken erzeugende, ohne Zersetzung nicht flüchtige Körper, welche leichter als Wasser sind und durch Einwirkung von Alkalien in eine Säure und einen neutralen Körper, Glycerin, zerfallen. Das Wachs wird

durch letztere Bestimmung von den eigentlichen fetten Oelen geschieden und neuere Arbeiten machen es allerdings nicht unwahrscheinlich, dass es ganz von den Fetten getrennt werden muss. Auch in dem Vorkommen scheiden sich beide streng, denn während das Wachs im Pollen, dem Blüthenstaube, den Säften vieler Pflanzentheile (in Verbindung mit Chlorophyll) vorkommt, beschränkt sich das Vorkommen der Fette im Pflanzenreiche fast ausschliesslich auf die Samen, namentlich die Cotyledonen — obgleich auch die Hüllen der Samen und zuweilen auch das Fleisch der Frucht (z. B. in den Oliven) Oel enthalten. Ausnahmen sind, wenn wir das nicht seltne spurweise Vorkommen ausnehmen, sehr selten; mit Bestimmtheit ist wohl nur die *rad. Cyperi esculenti* als beträchtlich ölgebend bekannt. Am häufigsten sind die fetten Oele in den Samen der *Cruciferen*, *Drupaceen* und Palmen, am spärlichsten in den Samen der Gräser und Hülsenfrüchte. Uebrigens variirt die Menge des vorhandenen Oeles nicht allein nach der Species, sondern auch nach den Bedingungen, unter welchen sich die Pflanze erzeugte. — Die allgemeine Gewinnungsmethode der Oele ist das Auspressen, daher man auch die fetten Oele *olea expressa* nennt. Es giebt dazu verschiedene Arten von Apparaten (im Grossen Oelmühlen genannt), deren Unterschiede nur mechanische sind. Ein zweiter Unterschied ist aber, ob man kalt oder warm auspresst. Die meisten Samen geben schon bei kalter Pressung einen Theil ihres Oeles, und zwar sehr rein, ab; vollständige Erschöpfung ist jedoch nur möglich, wenn die Samen auf ungefähr 100° erwärmt und zwischen erwärmten Platten ausgepresst werden, was den doppelten Nutzen hat, einerseits das Eiweiss zu coaguliren und andrerseits das Oel flüssiger zu machen. Dabei werden aber mehr fremde Stoffe mit fortgenommen. — Alle unmittelbar aus Pflanzensamen erhaltene Oele sind, wie weiterhin gezeigt werden wird, Gemenge. Sie sind theils bei gewöhnlicher Temperatur fest (Talgarten), theils flüssig, wobei eine grosse Menge Zwischenstufen Statt finden. Es lässt sich daher etwas Allgemeines über den Schmelzpunkt nicht angeben. Dazu kommt, dass jedes rohe fette Oel mindestens zwei verschieden schmelzbare Oele enthält.

Zu den oben angegebenen allgemeinen Eigenschaften der Oele kommen noch folgende, nicht bei allen in gleicher Weise Statt findende. Alle Oele verändern sich an der Luft allmählig; die einen verdicken sich dabei und trocknen zu einer durchsichtigen gelblichen Substanz ein — trocknende Oele (*huiles siccatives*, *drying oils*); die andern trocknen nicht ein, werden aber dicker und ranzig, d. h. sie riechen widrig, reagiren sauer, schmecken kratzend und sind weniger brennbar — nicht trocknende Oele (*fat oils*). Es ist noch nicht hinreichend erörtert, welcher Art die dabei entwickelte Säure sei, ob sie sich allein aus den Verunreinigungen herleiten lasse, oder mit den unter andern Verhältnissen aus dem Oele selbst

entstehenden Säuren übereinkomme. Gewiss ist, dass bei diesen Veränderungen (auch beim Trocknen der trocknenden Oele) Sauerstoff in nicht unbedeutender Menge absorbirt, gleichzeitig aber Kohlensäure und Wasserstoffgas entwickelt wird. Die Mengen der absorbirten und exhalirten Gase sind nach SAUSSURE bei verschiedenen Oelen verschieden. In der raschen Sauerstoffabsorption scheint der Grund mancher Selbstentzündung mit Oel befeuchteter brennbarer Stoffe (namentlich Wolle) zu liegen. — In grössern Massen werden übrigens auch die trocknenden Oele noch vor dem Eintrocknen ranzig. — In Wasser sind die fetten Oele unlöslich, lassen sich auch darin durch Schütteln in Form einer Emulsion nicht ohne Vermittlung anderer Substanzen dauernd suspendiren. Alkohol wirkt selbst in der Wärme in der Regel nur wenig lösend, desto besser Aether. — In der Hitze bei Zutritt der Luft sind alle fette Oele mit russender Flamme verbrennlich; bei trockner Destillation mit Ausschluss der Luft werden sie ebenfalls unter kochender Bewegung zersetzt. Dabei entwickeln sich Wasserdampf, Kohlenwasserstoff (daher auch Oele zur Leuchtgasbereitung verwendet werden), Kohlensäure, flüchtiges brennbares Oel und die bereits früher beschriebenen fetten Säuren, welche man auch bei Versetzung der Fette erhält. Es scheint daher, als ob die ersteren Zersetzungsprodukte nur vom Glycerin herrührten. Die sich dabei auch zeigende Fettsäure ist von BERZELIUS bekanntlich für Benzoësäure gehalten worden; sie findet sich meist mit Oelsäure zugleich im Retortenrückstande. Die festen Fettsäuren condensiren sich mit etwas Oelsäure und Fettsäure nebst brenzlichem Oele in der Vorlage. Zu Ende der Destillation erscheint nach BUSSY und LECANU auch ein rothgelbes, geruch- und geschmackloses Fett.

Chlor, Brom und Jod werden von den Fetten aufgelöst, aber nach der dabei stattfindenden Entwicklung von Wasserstoffsäuren zu urtheilen, auch zersetzt. Der Vorgang dabei ist noch nicht näher untersucht. Andere Gase werden von Oelen einfach absorbirt, obgleich etwas schwierig und es finden dabei die allgemeinen Verhältnisse Statt. Umgekehrt durchdringen die Oele leicht poröse feste Körper, worauf manche praktische Anwendung beruht; unter andern auch die Anwendung des Thons zu Vertilgung der Fettflecke, so wie die Entstehung der Fettflecke selbst. Der Thon wirkt hier ähnlich wie z. B. Kohle auf Farbstoffe u. s. w. — Phosphor löst sich gut in fetten Oelen (in der Kälte in circa 25 Theilen); die Lösung leuchtet im Dunkeln und riecht nach Phosphor, flüchtige Oele heben diese Eigenschaft auf. Selen löst sich auch auf. Schwefel verhält sich ganz eigenthümlich zu den fetten Oelen. Er wird in der Wärme aufgelöst, und zwar, wenn es ohne Kochen geschieht (nach RADIG bei nicht über 150°), unverändert. Im Kochen entwickelt sich jedoch Schwefelwasserstoff und man erhält dann (mit Leinöl) die als *Balsamum sulphuris* bekannte übelriechende,

dicke, rothbraune Flüssigkeit. Aus den Untersuchungen von Radig, Harff und andern geht hervor, dass der Schwefelbalsam, wenigstens zu gewissen Zeiten, noch unzersetzte Antheile an Oel und freien Schwefel enthält. Im Uebrigen aber scheint der Schwefel sich mit dem zersetzten Oele durch Substitution des ausgeschiedenen Wasserstoffs zu eigenthümlichen Verbindungen zu vereinigen. Die Temperatur, bei welcher diese Verbindungen entstehen und die Eigenschaften derselben sind bei verschiedenen Oelen verschieden. Die Leinölverbindung ist in Aether löslich, verändert sich aber an der Luft und löst sich dann nicht mehr auf; an der Sonne scheint sie sich bleichen zu lassen. Bei trockner Destillation des Schwefelbalsams erhält man die Zersetzungsprodukte des Oels, Schwefelwasserstoff und als Rückstand eine schwarze feste Masse, welche 44,6 Schwefel und 55,4 Kohlenstoff enthält, aber an Aether eine in schwarzen Blättchen krystallisirbare Substanz abgiebt.

Behandelt man fette Oele vorsichtig mit Schwefelsäure, so erhält man eine braune Lösung, in welcher Chevreul ein *acide sulfoadipique* annahm, welche aber, ausser den bereits oben (S. 103) beschriebenen eigenthümlichen Säuren, noch eine bald zu beschreibende zusammengesetzte Säure, Glycerinschwefelsäure, enthält. Viele fette Oele setzen bei Vermischung mit Schwefelsäure allmählig eine gefärbte Substanz ab, eine Verbindung von Schwefelsäure mit einem anwesenden fremden Körper. Dieser Absatz ist noch nicht näher untersucht. Man bedient sich dieser Eigenschaft bei der sogenannten Raffination der Brennöle, da der durch die Schwefelsäure ausgeschiedene Stoff (Eiweiss?) nachtheilig beim Brennen wirkt. — Concentrirte Salpetersäure erhitzt sich mit den Oelen. Die durch verlängerte Einwirkung entstehenden Produkte kommen nach Berzelius mit den andern vegetabilischen Stoffen überein, doch sind die S. 105 angegebenen Resultate von Laurent geeignet, Zweifel daran zu erwecken. — Salpetrige Säure und schweflige Säure, namentlich erstere schon in so kleinen Mengen, wie sie sich bilden, wenn man eine Lösung von Quecksilber in Salpetersäure mit Fetten zusammenbringt, bewirken bei den meisten Oelen eine eigenthümliche Erstarrung, bei welcher, ohne dass eine Verbindung mit salpetriger Säure Statt finde oder die Menge der einwirkenden salpetrigen Säure von wesentlichem Einflusse zu sein schiene, ein neues eigenthümliches Fett gebildet wird. — Bringt man Oele mit Alkalien zusammen, so tritt eine Zersetzung ein, deren Resultat allemal die Entstehung eines Salzes mit einer der beschriebenen fetten Säuren und Freiwerden eines eigenthümlichen Stoffes, des Glycerins, ist. Jenes Salz nennt man eine Seife. Bei Ammoniak ist die entstehende Verbindung flüssig und milchig — Liniment. Auch Erden und manche Metalloxyde, z. B. Bleioxyd (nicht Kupferoxyd), bewirken bei längere Einwirkung, namentlich in der Hitze, eine solche Verseifung der Oele. Die Bleiseifen bilden die Grundlage der Pflaster. — Auch durch Kochen mit

kohlensauren Alkalien geben die Oele milchige Flüssigkeiten, welche aber das Alkali noch als kohlensaures enthalten; ähnlich verhält sich essigsaures Kupferoxyd. — Uebrigens wirken die Oele auf eine grosse Menge von Stoffen, als Pflanzensäuren, arsenige Säure, die meisten Alkaloide u. s. w. auflösend.

Es ist bereits oben erwähnt worden, dass die Oele, wie wir sie aus den Pflanzentheilen gewinnen, Gemenge mehrer verschieden schmelzbarer Körper sind, abgesehen von den ihrer Constitution ganz fremden, oft eigenthümlichen Geschmack und Geruch bedingenden Beimengungen. Es ist noch keineswegs über allen Zweifel erhoben, ob die Fettarten verschiedner Consistenz, welche man aus den Oelen darzustellen pflegt, nun wirklich eigenthümliche, feste Verbindungsstufen sind, und ob es hier nicht überhaupt eine grosse Menge von Uebergängen giebt. Indessen machen die Untersuchungen von Fremy doch wahrscheinlich, dass das erstere richtig und die scheinbare Unsicherheit in der Fähigkeit der beiden extremen Zustände sich untereinander in gewissen Verhältnissen nicht blos zu mischen sondern auch chemisch zu verbinden, begründet sei. Hiernach lassen sich in jedem Oele mit Bestimmtheit zwei verschiedene Bestandtheile annehmen; der eine, bei gewöhnlicher Temperatur feste, daher auch beim Abkühlen zuerst erstarrende und aus alkoholischen Lösungen sich zuerst niederschlagende, in Fliesspapier sich nicht einziehende, wird im Allgemeinen Stearin, der andere, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, in Alkohol länger gelöst bleibende und vom Fliesspapier gut absorbirte, Olein oder Elain genannt. Die Consistenz des Oeles überhaupt hängt von dem Verhältnisse der Bestandtheile ab. Durch künstliche Erkältung (bei festen Oelen Schmelzen und Erkaltenlassen), wiederholtes Auspressen zwischen Fliesspapier lässt sich der feste Theil vom flüssigen scheiden, welchen letzteren man dann durch Kochen mit Wasser aus dem Papiere vertreibt. Auch Behandlung mit Alkohol führt zum Ziele und endlich lässt sich auch bei gehöriger Vorsicht der Umstand benutzen, dass das Stearin durch Alkalien schneller verseift wird, als Elain. Indessen zeigen die auf solche Art isolirten Stoffe immer noch grosse Abweichungen, namentlich in den Schmelzpunkten, welche man sich eben durch die Existenz bestimmter Verbindungen derselben unter sich erklären kann. Auf diese letztere Art werden sich vielleicht bei Zunahme unserer Erfahrungen über die Oele noch manche Unregelmässigkeiten erklären lassen — worunter auch das jetzt noch anzunehmende Vorkommen ganz besonderer Arten von Stearin in manchen Oelen gehören dürfte *). Bei der grossen Uebereinstimmung

*) Nur im Ricinusöle, Crotonöle und ähnlichen würde man wohl, den Verseifungsprodukten nach, besondere Stoffe, oder wenigstens einen annehmen müssen, der die übrigen immer begleitet. Anm. des Uebers.

aller Oele in ihrem Verhalten und selbst in ihrer Zusammensetzung scheint nämlich die Vermuthung begründet, dass in allen wesentlich dieselben, an Anzahl sehr geringen Grundsubstanzen vorhanden seien, was sich auch dadurch bestätigt, dass bei weitem die Mehrzahl der bekannten Pflanzenöle keine sehr wesentlichen Abweichungen in dieser Hinsicht darbietet. Die am allgemeinsten vorkommenden festen Fette sind Stearin (im engeren Sinne) und Margarin, das einzige flüssige, wahrscheinlich aber auch doppelter Art, Elain. Von diesen bringen wir zuerst das Nöthige bei, wobei wir voraus bemerken, dass es nach dem oben Erwähnten überhaupt noch hypothetisch erscheint, ob einer dieser Stoffe bis jetzt vollkommen rein erhalten worden sei.

Stearin kommt nur in den mehr festen, butter- und talgartigen Oelen, daher im Pflanzenreiche nicht sehr häufig vor. Es zeichnet sich aus durch seine äusserst geringe Löslichkeit in kaltem Aether, welcher sich daher zu Reinigung desselben vom Elain benutzen lässt. Es ist im Allgemeinen weiss, erstarrt nach dem Schmelzen nicht krystallinisch, ist spröde, pulverisirbar, durchscheinend, wie Wachs, schmilzt bei 62°, löst sich nicht in Wasser, in absolutem Alkohol und Aether nur in der Wärme. Bei trockner Destillation verhält es sich im Allgemeinen wie die Oele, nur enthält das Sublimat nur Stearinsäure. Behandlung mit kochender Salpetersäure scheidet Stearinsäure aus. Durch Alkalien (nicht durch Erden und die meisten Metalloxyde) erhält man ein stearinsaures Alkali (auf 100 Stearin 94,6 Stearinsäure) und Glycerinhydrat, sonst kein Nebenprodukt. Durch salpetrige Säure und schweflige Säure wird nach Fremy reines Stearin nicht in Elaidin verwandelt. — Ueber die Zusammensetzung des Stearins siehe weiter unten.

Margarin ist der feste Antheil der eigentlichen Oele (und des flüssigen Antheils im Menschenfette). Dass es gleichzeitig mit Stearin in den Fetten vorkomme, wird oft angegeben, unterliegt aber noch manchem Zweifel. Nach Fremy kann man es ganz rein aus dem Palmöl erhalten durch Auspressen, Erschöpfen des Pressrückstandes mit kochendem Alkohol und Reinigen des Ungelösten durch Behandlung mit kaltem Aether. Bei gleichzeitigem Vorkommen von Stearin soll man es aus den ätherischen Flüssigkeiten erhalten, womit das Stearin abgewaschen wurde. Es unterscheidet sich von Stearin durch niederen Schmelzpunkt (48°), grössere Löslichkeit in Aether, Fähigkeit beim Erkalten der Lösungen zu krystallisiren. Es giebt ebenfalls kein Elaidin und liefert unter denselben Umständen Margarinsäure, wo das Stearin Stearinsäure giebt. Das Verhalten zu Schwefelsäure ist S. 113. beschrieben. Aus den meisten Oelen erhält man ein leichter schmelzbares Margarin *); wahrscheinlich Verbindungen von Margarin mit Elain,

*) Das von Brandes aus den Cocosnusskernen erhaltene Cocin hat

welche daher auch bei Verseifung eine leichter schmelzbare Margarinsäure liefern.

Elain ist der flüssige Antheil aller Oele und Fette, aber schwerlich im reinen Zustande bekannt, daher es auch je nach seinem Ursprunge bald schon mehrere Grade über 0, bald erst bei — 10° erstarrt, verschiedenes spec. Gewicht und verschiedene Löslichkeit in Aether und Alkohol zeigt. Seine Darstellung beruht auf seiner Löslichkeit in kaltem Alkohol und Aether. Jene Verschiedenheiten hängen ab von verschiedenem Rückhalte an Stearin oder Margarin, wie sich beim Verseifen, wo man die ganz reine Oelsäure erhält, am besten zeigt. Reines Elain sollte sich, abgesehen von der Consistenz und der grössern Löslichkeit in Aether und Alkohol, gegen Reagentien eben so verhalten, wie Stearin und Margarin, nur dass hier überall Oelsäure auftritt, wo dort Stearinsäure oder Margarinsäure. Die Erfahrung hat diess auch im Allgemeinen bestätigt. Bei Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure liefert das Elain Oxydationsprodukte von Glycerin und Oelsäure. — Ein wesentlicher Unterschied scheint indessen doch Statt zu finden zwischen dem Elain der trocknenden und dem der nicht trocknenden Oele; denn ausser jener Fähigkeit zu trocknen, unterscheiden sich beide noch dadurch, dass nur das nicht trocknende Elain bei Behandlung mit salpetriger Säure Elaidin giebt. — Beide Elainarten sind vielleicht nicht mehr verschieden als Margarin und Stearin; es ist aber nach Fremy wahrscheinlich, dass es eben so auch zwei verschiedene Oelsäuren gebe.

Das **Elaidin**, dessen Bildung hiernach eigentlich nur aus dem nicht trocknenden Elain möglich ist, soll nach Fremy's Behauptung auch fertig gebildet im Cocosnussöl vorkommen. Dasselbe ist zuerst von Boudet beobachtet worden, welcher es aus Baumöl durch Behandlung mit salpetersaurer Quecksilberlösung, oder mit kleinen Mengen rauchender Salpetersäure darstellte. Das Oel erstarrt dabei zu einer gelben Masse, aus welcher man durch Alkohol gebildeten Farbstoff auszieht, und dann durch Pressen zwischen Fliesspapier eine nicht weiter untersuchte ölige Flüssigkeit entfernt. Dasselbe ist ein neutrales, weisses, bei 36° schmelzendes, in Aether sehr leicht, in Alkohol wenig lösliches Fett, giebt bei trockner Destillation Elaidinsäure und brenzliche Oele, durch Behandlung mit Alkalien Elaidinsäure

---

ebenfalls die Fähigkeit, aus Alkohol beim Erkalten zu krystallisiren, schmilzt bei 24 — 25°, zeigt aber sonst ganz das Verhalten des Margarins, nur dass die Cocinsäure (S. 107) auch von der Margarinsäure durch leichte Schmelzbarkeit abweicht. Das Cocin soll bei trockner Destillation das früher schon erwähnte brenzliche Oel (*Acrol*) in besonders reichlicher Menge geben.

Anm. des Uebers.

und Glycerin. Es schliesst sich also vollkommen den andern Fetten an, so dass ein fertiges Vorkommen desselben nicht so sehr wunderbar wäre. Aehnliches gilt von dem beim Ricinusöl weiter unten zu erwähnenden Palmin. — Durch weitere Behandlung mit rauchender Salpetersäure liefert das Elaidin ein neues neutrales, aus einer neuen Säure und Ammoniak bestehendes Produkt. — Es bleibt nur noch übrig, die chemische Constitution der Oele zu erörtern, d. h. die chemische Constitution jener einfachen Fette; denn Elementaranalysen der Oele selbst haben nur in sofern Werth, als sie die allgemeine Uebereinstimmung derselben d. h. Abwesenheit des Stickstoffs und bedeutendes Vorwalten des Kohlenstoffs (75—82 p C.) darthun. — Das so übereinstimmende Verhalten der Oele zu Alkalien, d. h. das stete Erscheinen einer fetten Säure und eines andern in den verschiedenartigsten Oelen constanten Körpers, des Glycerins, musste auf den Gedanken führen, dass wohl die Oele überhaupt nur Verbindungen der fetten Säuren mit Glycerin sein möchten. Diess zu erweisen war nun zunächst eine genaue Untersuchung des Glycerins nothwendig.

Das Glycerin (Oelsüss, Oelzucker) wurde schon von Scheele in der süsschmeckenden Flüssigkeit entdeckt, welche man erhält, wenn man Bleioxyd mit Oel und etwas Wasser kocht. Man braucht nur die von der Bleioxydseife getrennte Mutterlauge mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, zu filtriren und im *Vacuo* abzudampfen. Bei einer jeden Seifenbildung wird es aber frei und man kann es daher nach Chevreul auch erhalten, wenn man ein Oel durch Alkalien verseift, die Seife sich absetzen lässt, die Mutterlauge mit Schwefelsäure sättigt, den Ueberschuss der Säure durch etwas kohlensauren Baryt wegnimmt, filtrirt, abdampft, den Rückstand in Alkohol löst, wieder filtrirt und verdunstet. — Das Glycerin ist stets flüssig, meist gelblich, von rein süssem Geschmack, schwerer als Wasser, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether gar nicht löslich, hygroskopisch, sehr schwer ganz zu entwässern. Beim Kochen mit Wasser geht es zum Theil mit über, zum Theil zersetzt es sich in Gase, Essigsäure, Brenzöl und Kohle An der Luft ist es mit Flamme brennbar. Die wässerige Lösung ist der Gährung ganz unfähig. — Jod wirkt nicht auf Gl., wird aber aufgelöst; Chlor und Brom geben damit unter Entwickelung von Salzsäure ölige Flüssigkeiten. Durch Erwärmung mit Braunstein und Schwefelsäure erhält man Kohlensäure und Ameisensäure. Salpetersäure zersetzt das Gl., in Kohlensäure, Oxalsäure und Wasser. Schwefelsäure verbindet sich damit unter Wärmeentwickelung zu Glycerinschwefelsäure. Salzsäure wirkt nicht ein. Kali giebt mit Glycerin eine in Alkohol lösliche Verbindung, auch Baryt, Strontian, Natron, Bleioxyd und viele Pflanzensäuren, zerfliessliche Salze u. s. w. werden aufgelöst.

Das Glycerin von einem spec. Gewicht = 1,27 besteht nach Chevreul aus 40,07 C, 8,93 H, 51,00 O. Daraus lässt sich C_3 H_4 O_3 ableiten und

Lecanu hat gezeigt, dass dieses Glycerin noch 1 Atom Wasser enthält, also Glycerinhydrat ist. Das Hydrat enthält hiernach 18,8 (19,4) p. C. Wasser. Pelouze, welcher das Glycerinhydrat später analysirte, fand 39,6 C, 8,6 H, 51,8 O, was mit der obigen Formel wesentlich übereinstimmt. Es ergiebt sich aber aus der Zusammensetzung des glycerinschwefelsauren Kalks, dass das wasserfreie Glycerin $= C_6 H_{14} O_6$, also das Hydrat das Doppelte der obigen Formel $= C_6 H_{16} O_6$ ist.

Die Glycerinschwefelsäure wird sehr leicht erhalten, wenn man 1 Th. Schwefelsäure u. ½ Th. Glycerin vermischt, die Mischung verdünnt, mit Kalkmilch sättigt, filtrirt, durch Oxalsäure zersetzt. Die Lösung ist dann farblos, geruchlos, stark sauer und zerfällt beim Abdampfen schon im *Vacuo*. Sie treibt die Kohlensäure aus und bildet sehr lösliche, zersetzbare Salze. Das Kalksalz ist in farblosen Nadeln krystallisirbar, in Alkohol und Aether unlöslich, giebt bei 100° sein Wasser vollständig ab, wird durch Baryt zerlegt, bei 150° vollständig zersetzt. Nach der Analyse dieses Salzes besteht die Glycerinschwefelsäure aus 22,1 C, 4,3 H, 25,1 O, 50,9 S O_3, also $= C_6 H_{14} O_6 + 2 S O_3$; das Kalksalz selbst ist $= (C_{26} H_{24} O_8 + S O_3) + (Ca O + S O_3)$.

Schon Lecanu, welcher das Stearin $= C_{72} H_{140} O_7$ fand, sah dasselbe als stearins. Glycerin $= C_{70} H_{134} O_5 + C_2 H_6 O_2$ an. Pelouze und Liebig haben jedoch neuerdings gefunden, dass reines Hammeltalgstearin aus 76,1 C, 12,3 H, 11,6 O, bestehe $= C_{144} H_{286} O_{17}$; diese ist aber $= 2 (C_{70} H_{134} O_5) + C_6 H_{14} O_6 + 2$ Aq, d. h. eine zusammengesetzte Säure der ersten Kategorie, Glycerinstearinsäure, während Lecanu ein neutrales stearinsaures Glycerin angenommen hatte. Damit stimmt überein, dass beim Verseifen 100 Stearin 7,9 Glycerin liefern. Bei der Verseifung bilden sich wahrscheinlich zuerst glycerinstearinsaure Salze, welche erst später das Glycerin fahren lassen. Wenn man eine ätherische Stearinlösung mit Alkohol bis zur Trübung, dann mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt, so erhält man eine klare Lösung, welche bei Säurezusatz reines Stearin und nicht Stearinsäure fallen lässt. — Von Margarin und Elain haben wir keine Analysen. Dagegen ist das Cocin nach Brandes $= C_{58} H_{110} O_{13}$ (69,4 C, 11,1 H, 19,5 O) d. h. $2 (C_{26} H_{46} O_3) + C_6 H_{14} O_6 + 2$ Aq. Der Schluss, dass sich alle Fette ähnlich verhalten, ist daher nicht zu gewagt. Berzelius vermag sich dieser Ansicht noch nicht anzuschliessen, weil noch mehr Versuche über das Verhalten des Glycerins und seiner Verbindungen mit Säuren zu machen seien. Er glaubt auch, dass so einfache Ansichten keine Erklärung der grossen, unter den fetten Oelen Statt findenden Verschiedenheiten möglich mache. Indessen sind erstens diese Verschiedenheiten so ausserordentlich nicht, und zweitens ist schon oben die Art angedeutet, wie man sich dieselben etwa zu denken hat. — Als nicht unwichtig für unsere Ansicht erscheinen die von Pelouze am Palmöle gemachten Beobachtungen über das Vorkommen von freiem Fett-

säuren- in altem, namentlich aber von freiem, durch Wasser ausziehbarem Glycerin in frischem Palmöle. Mit der Zeit verschwindet das Glycerin und statt dessen tritt Fettsäure auf. Sonach ist die Bildung letzterer bei Destillation der Fette wohl dem Glycerin zuzuschreiben. — Man vergleiche übrigens zu diesem ganzen Abschnitte die Beschreibung der fetten Säuren. S. 97. ff.

In den zuletzt erörterten Beziehungen unterscheidet sich nun aber das Wachs, wie namentlich neuere Untersuchungen von Hess und Van der Vliet gezeigt haben, ganz wesentlich von den Fetten, so dass kaum das S. 97. von uns gebrauchte „vielleicht" noch Statt finden kann. Das Weitere darüber, ob noch die Annahme einer Verbindung von Margarinsäure mit Cerain im Wachse zulässig sei, wird in dem letzten Abschnitte dieses Capitels erwähnt werden.

Historisch endlich werde der Vollständigkeit wegen erwähnt, dass die thierischen Fette in diesen allgemeinen Beziehungen vollkommen mit den vegetabilischen Oelen übereinkommen; nur das Wallrathfett macht eine Ausnahme, von welchem Dumas gezeigt hat, dass es eine den zusammengesetzten Aetherarten analoge Verbindung von Margarinsäure und Oelsäure mit einem eigenthümlichen organischen Oxyde, Cetyloxyd genannt, (oder vielmehr dessen Hydrat, dem Aethal) sei. Weiter hinten werden wir Gelegenheit haben noch einmal des Cetyls und seiner Verbindungen zu gedenken.

Nach diesen allgemeinen Vorbemerkungen gehen wir über zu Betrachtung der einzelnen Oele in der Art, dass wir zuerst die eigentlichen Oele (mit überwiegendem Elain) von den talgartigen Oelen trennen und dann jene wieder in trocknende und nicht trocknende Oele. Den vierten Abschnitt wird das Wachs bilden und zuletzt wieder ein Anhang von der technischen Anwendung folgen.]

a) Trocknende Oele.

1) Leinöl (*Ol. lini, huile de lin, linseed oil*). Dieses Oel, von welchem die Samen des *Lin. usitatissimum* circa 22 p. C. enthalten und welches am reinsten durch kaltes Auspressen gewonnen wird, ist unter allen trocknenden Oelen am meisten untersucht. Es ist gelblich (warm gepresst braungelb), von schwachem Geruch und Geschmack. Das spec. Gewicht geben verschiedene Beobachter auf 0,928 — 0,94 an (Saussure fand bei + 12° 0,939, bei 94° 0,88). Es erstarrt bei — 27° 5 (nach Gussenow — 16°). Es löst sich in 5 kochendem, 40 kaltem Alkohol, 1,6 Aether. An der Luft trocknet es ein, wird aber, warm gepresst, leicht ranzig. Bei längerer Aufbewahrung in verschlossenen Gefässen setzt es ein weisses, aus Aether krystallisirbares, in Alkohol und Aether schwerer, als das Oel selbst, lösliches und leicht verseifbares Stearin ab, zugleich aber ein braunes, z. Th. in Wasser lösliches, etwas Gummi,

Harz und andere Unreinigkeiten enthaltendes Pulver*). Wenn man das Oel mit Kreide gemengt eintrocknen lässt, dann den kohlensauren Kalk durch Alkohol entfernt, so zieht Aether aus den Rückstand ein Produkt, welches ganz mit jenem übereinkommt, in das sich die Oelsäure aus einer Leinölseife an der Luft verwandelt. Das übrige ist eine in Wasser, Alkohol, Aether und Oelen unlösliche Substanz, welche mit Aetzkali ölsaures Kali und eine in Wasser unlösliche theerartige Verbindung giebt; auch Salzsäure erzeugt damit eine theerartige Substanz. Längere Zeit in halbgefüllten Gefässen gestandenes Leinöl wird dick, leichter löslich in Alkohol und schwer trocknend. — Durch Kochen in offnen Gefässen erleidet das Leinöl eine ähnliche Verdickung und Veränderung wie beim Eintrocknen, d. h. es wird zu Firniss, wobei ein eigenthümlicher Dampf die Vollendung der Firnissbildung anzeigt. Man benutzt diesen Umstand technisch. Beim Firnisskochen erleichtert man gewöhnlich den Verdickungsprocess durch Zusatz von etwas Bleioxyd und Zinkvitriol, welche übrigens nur zu einem kleinen Theile dabei aufgelöst werden. Bei Bereitung der Buchdruckerschwärze setzt man nichts dergleichen zu, aber nach dem Erkalten Kienruss. Die Seifen des Leinöls sind sehr weich. Mit rauchender Salpetersäure entzündet sich das Leinöl, von concentrirter Schwefelsäure wird es unter Entwicklung schwefliger Säure zersetzt. Saussure fand im Leinöle 76,0 C, 11,4 H, 12,6 O; Hermann 77,0 C, 10,5 H, 12,5 O.

2) Wallnussöl (Nussöl, *huile de noix, oil of walnuts*); in frischem Zustande grünlich, ohne Geruch, von mildem Geschmack; spec. Gew. 0,928 + 12° nach Saussure (0,871 bei 94°). Erstarrt bei —27°,5; trocknet ausgezeichnet schnell. Die Kerne der Wallnüsse enthalten circa 40 p. C. Nach Saussure enthält dass Nussöl 79,8 C, 10,6 H, 9,6 O; nach Hermann 80,0 C, 11,0 H, 9,0 O.

3) Hanföl (*huile de chénevis, hempseed oil*); grüngelb, im Alter gelb, unangenehm riechend, besonders leicht in kochendem Alkohol löslich, erstarrt ebenfalls bei —27°,5. Spec. Gew. 0,9276. Soll sich nach Resal im rothen Lichte blutroth färben. Man wendet es namentlich im Grossen zur Bereitung der weichen grünen Schmierseife an. Die Hanfsamen enthalten etwa 25 p. C. Oel.

4) Mohnöl (*huile de pavot, d'oeillette, poppy oil*); ein sehr angenehmes, blassgelbes, dünnflüssiges, keineswegs narkotisches Oel, von einem spec. Gew. = 0,922 — 0,925 nach verschiedenen Beobachtern; erstarrt bei —18°, schmilzt aber bei —2° noch nicht wieder. Löst sich sehr leicht in Aether, in 6 Th. heissem und 25 Th. kaltem Weingeist. Es kommt oft statt des Baumöls als

*) Bizio fand im rohen Leinöle roth-gelben, harzigen Farbstoff und Kleber. Anm. des Uebers.

Speiseöl vor. Besteht nach Hermann aus 80,0 C, 11,0 H, 9,0 O, ganz wie Wallnussöl.

[5) Tollkirschöl, aus dem Samen der *Atropa Belladonna*, ist ein klares, gelbes, angenehmes, nicht narkotisches, bei —27°,5 völlig erstarrendes Oel; es ist ganz frei von Atropin, daher auch als Speiseöl anwendbar. Trocknet langsam.

6) Tabaksamenöl (*tobacco-seed oil*), zu 31—32 p. C. in den Samen enthalten, grünlichgelb, ganz milde. Spec. Gew. 0,923 bei 15°.

7) Sonnenblumenöl (*huile de tournesol, oil of sunflower*). Die Samen des *Helianthus annuus* enthalten 25 p. C. eines klaren, hellgelben, sehr milden, bei —16° erstarrenden Oeles. Spec. Gew. 0,926 bei 15°.

8) Traubenkernöl (*grape-seed oil*); neuerdings wieder sehr für Gewinnung im Grossen empfohlen, hell, geruchlos, milde, bei —16° erstarrend. Ausbeute 10—11 p. C. der Weintraubenkerne.

9) Oel des rothblühenden Repses (*huile de julienne, rocket-oil*) von *Hesperis matronalis*, grünlich, später bräunlich, etwas bitterlich, noch bei —15° flüssig; spec. Gew. 0,928. Ausbeute etwa ⅓ der Samen.

10) Wausamenöl (*huile de gaude, weldseed oil*) von *Reseda luteola*, deren Samen 30 p. C. Oel enthalten, dunkelgrün, bitterlich, von widrigem Geruch. Spec. Gew. 0,9358.

11) Leindotteröl (Sommerrepsöl, *huile de caméline, myagrum oil*), gelb, dicker als Hanföl, fast ohne Geruch und Geschmack, bei —19° erstarrend; spec. Gew. 0,925. Ausbeute 28 p. C.

12) Kressensamenöl (*huile de cresson, dittander oil*), aus den Samen von *Lepidium sativum*, welche 56—58 p. C. enthalten; braungelb, unangenehm riechend und schmeckend, langsam trocknend, bei —15° erstarrend. Spec. Gew. 0,924.

13) Kürbissamenöl (*huile de cocombre, de citrouille, cucumber oil*). Die Samen der *curcubita pepo* und *melo pepo* enthalten circa 12 p. C. eines milden, gelben sehr dickflüssigen, langsam trocknenden, bei —15° erstarrenden Oeles. Spec. Gew. 0,923.

14) Bilsenkrautöl aus den Samen von *Hyoscyamus niger*; milde, geruchlos; vielleicht nicht trocknend.

15) Baumwollensamenöl, hellgelb, geruch- und geschmacklos, in Nordamerika als Speise- und Brennöl üblich.

16) Rothtannenöl, Weisstannenöl, Fichtenöl (*scotch fir-seed oil*). Aus den abgeflügelten Samen der *Pinus picea, abies* und *sylvestris* erhält man in verschiedenen Gegenden ein leicht trocknendes, etwas harzig und terpentinartig schmeckendes und riechendes, schwer erstarrendes, als Brennöl und zu Firnissen gut anwendbares Oel. Es ist oft mit Terpentinöl

und Harz versetzt und verhältnissmässig leicht auch in kaltem Alkohol löslich.]

17) **Ricinusöl** (dünnes Palmöl, *Oleum palmae Christi*, *huile de ricin*, *castor oil*). Die Samen des *Ricinus communis* enthalten nahe 50 p. C. eines gelblichen, sehr dickflüssigen, frisch geruchlosen und milden, bei —18° erstarrenden Oeles, welches aber an der Luft vor dem Eintrocknen leicht ranzig wird. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, und wirkt stark purgirend — aber sehr unsicher. Diese Wirkung kann nicht von der flüchtigen Schärfe des Ricinussamen herrühren, da dieses beim warmen Auspressen verfliegt; Soubeiran will durch Ausziehung der mit Chlorcalcium gefällten Ricinus-Kaliseife mittels Aether, ein purgirendes Harz erhalten haben. Eben so wenig, wie der Grund dieser eigenthümlichen Wirkung, welche aber dem Oele an sich wohl auf keinen Fall zukommt, ist erklärt, wie es komme, dass das Ricinusöl bei Behandlung mit Alkalien, mit salpetriger Säure und bei der Destillation ganz andere Produkte giebt, als die andern Oele. Bei trockener Destillation erhält man ein eigenthümliches Oel und zwei besondere flüchtige Säuren, welche sich auch bei der Verseifung bilden und S. 108. beschrieben sind. Bei Behandlung mit salpetriger Säuren liefert das Ricinusöl kein Elaidin, sondern **Palmin**, eine weisse, wachsartige, eigenthümlich riechende, bei 62—66° schmelzende, bei 30° in 2 Th. Alkohol, in der Wärme in allen Verhältnissen Alkohol und Aether löslichen Körper, welcher bei Verseifung die bereits S. 109. beschriebene Palminsäure, bei trockener Destillation aber dasselbe flüchtige Oel, wie das Ricinusöl, und eine besondere, nicht weiter untersuchte fette Säure liefert.

18) **Crotonöl** (*croton oil*). Die Samen des *Croton tiglium* enthalten etwa 60 p C. eines durch Aether und Alkohol ausziehbaren, aber auch durch Abpressen z. Th. zu gewinnenden Oeles; dasselbe ist dickflüssig, gelb, von penetrantem Geruch, brennendem Geschmack, in Aether und Alkohol löslich, wirkt auf der Haut Entzündung erregend und im Darmkanale heftig purgirend. Diese Wirkung scheint von der Crotonsäure (S. 110) abzuhängen, welche bei Verseifung des Oels abgeschieden wird. Nach Nimmo löst sich das durch Aether ausgezogene Oel nur zu $\frac{2}{3}$ in Alkohol auf und nur das Gelöste wirkt purgirend. — Es scheint noch ungewiss, ob das Crotonöl unter die trocknenden Oele gehört.

b) Nicht trocknende Oele.

1) **Mandelöl** (*huile d'amandes*, *almonds oil*). Die süssen Mandeln geben bei kalter Pressung 30, bei warmer 40 p. C. eines hellgelben, dünnen, geruchlosen und sehr milden Oeles, welches leicht ranzig wird, sich in Alkohol wie Mohnöl löst, mit Aether in allen Verhältnissen mischbar ist und

bei 21,25° ganz erstarren soll. Nach Gussenow enthält es gar kein Stearin (?); nach Braconnot scheidet es aber bei —10° 24 p. C. eines bei 6° schmelzbaren Stearins aus. Spec. Gew. 0,917—0,92. Mit salpetriger Salpetersäure erstarrt das Mandelöl schmutzigweiss. Bittere Mandeln geben bei kaltem Auspressen auch ein blausäurefreies Oel. — Mandelöl besteht nach Saussure aus 77,4 C, 15,5 H, 10,1 O.

2) Olivenöl (Baumöl, *huile d'olives, olive oil*), ist in dem fleischigen Theile der Früchte des Oelbaums enthalten. Ist meist grünlichgelb; setzt bei —6° 28 p. C. eines bei 20° schmelzenden Stearins ab. Durch Behandlung mit wenig Natron kann man nach Kerwick das Stearin allein verseifen und das klare und farblose, in der stärksten Kälte nicht dicker werdende Elain isoliren. Spec. Gew. 0,9176 (bei 12° 0,9192, bei 94° 0,862 nach Saussure. Das Olivenöl wird sehr langsam dick. Es löst sich in 330 Th. kaltem Alkohol und 2,7 Aether. Nach Gay-Lussac und Thenard besteht es aus 77,2 C, 13,4 H, 9,4 O. Saussure fand im Stearin des Baumöls 82,2 C, 11,2 H, 6,6 O, im Elain 76,0 C, 11,5 H, 12,5 O.

3) Rüböl (Winterrübsenöl, *rape-seed oil*) aus den Samen der *Brassica napus oleifera*, welche circa 33 p. C. davon enthalten, bräunlich gelb, eigenthümlich riechend, bei —3,73° erstarrend; enthält nach Braconnot 46 p. C eines bei 7,15° schmelzenden Stearins, welches sich bei —6° in weissen Kügelchen absetzt; spec. Gew. 0,9128. Diesem sehr ähnliche und meist unter demselben Namen gehende Oele sind folgende vier:

4) Kohlrepsöl (Repsöl, Kohlsaatöl, *huile de colza, colza oil*), von *Brassica campestris oleifera* D. C. Ausbeute gegen 39 p. C. Spec. Gewicht 0,0136. Erstarrt bei —6,25°;

[5) Sommerrübsenöl, von *Brassica praecox* D. C.; Ausbeute 30 p. C., spec. Gew. 0,9139. Erstarrt bei —10°;

6) Kohlrübenöl (*huile de navettes*) von *Brassica napobrassica* Mill.; Ausbeute 33 p. C., spec. Gew. 0,9141. Erstarrt bei —3,75°.

7) Wasserrübenöl, von *Brassica Rapa*; Ausbeute 16 p. C., spec. Gew. 0,9167. Erstarrt bei 7,5°.]

8) Oel des weissen Senfs (*huile de moutarde blanche, oil of white mustard*); Ausbeute 36 p. C., spec. Gew. 0,9142, eigenthümlicher scharfer Nebengeschmak, goldgelbe Farbe. Erstarrt bei —16,25°. Ausser diesem Oele zieht Alkohol noch ein eigenthümliches, bei 120° schmelzbares, krystallinisches, durch Kali nicht verseifbares Fett aus, welches von Salpetersäure in eine harzige, durch Behandlung mit Kali zinnoberroth werdende Masse übergeht.

9) Oel des schwarzen Senfs, milder als das vorige. Ausbeute nur 18 p. C., spec. Gew. 0,917, schwacher Senfgeruch. Erstarrt bei —1,75°.

[10) Bucheckernöl (*huile de faine, beech-nut oil*). Die Bucheckern geben durch Pressen circa 12 p. C. klares und 5 p. C. trübes Oel; dickflüssig, gelb, sehr mild, bei —17° erstarrend, spec. Gew. 0,9225.

11) Haselnussöl (*huile de noisette, hazeltree nut-oil*); Ausbeute gegen 60 p. C.; hellgelb, klar, sehr mild; erstarrt bei —19°. Spec. Gew. 0,9242.

12) Oelrettîgöl (*huile de raifort*) von *Raphanus sativus oleifer*, Ausbeute gegen 50 p. C; mild, bei —16,25° erstarrend, spec. Gew. 0,9187.

13) Pflaumenkernöl (*huile d'amandes de prune, plumkernel oil*); Ausbeute 33 p. C., dem Mandelöl ähnlich, bei —8,75° erstarrend, spec. Gew. 0,9127, Wird sehr leicht ranzig.

14) Kirschkernöl (*huile de noyaux de cerise, cherrystone oil*); Ausbeute?, wie das vorige, aber erst bei —28° erstarrend und spec. Gewicht 0,9239.

15) Aepfelkernöl (*huile de pepins de pomme, applekernel oil*), Ausbeute wenigstens 16 p. C., sehr mild.

16) Erdnussöl (*huile de pistache de terre, ground nut oil*), von *Arachis hypogaea*, Ausbeute 40—50 p. C.; warm gepresst von widrigem Geruche.

17) Behenöl (*huile de ben, behen oil*) von *Guilandina moringa*, ganz geruch- und geschmacklos, scheidet sich in einen festen und flüssigen Theil, wird schwer ranzig.

18) Sesamöl (*sesam oil*) von *sesamum orientale*, Ausbeute 23 p. C.; frisch geschlagen scharf schmeckend.

19) Hartriegelöl, von *Cornus sanguinea*, Ausbeute 17 p. C.; hellgrün, dick, milde.

20) Spindelbaumöl (*huile de fusain, spindle-tree oil*). Das Oel der Samen von *Evonymus europaeus* ist rothbraun, klar und schmeckt von einem beigemengten eigenthümlichen Harze sehr widrig.

Ausserdem kennt man noch Oele aus der *Galeopsis tetrahit* (Hanfnesselöl), den Rosskastanien, den Samen des Saffors, des *Onopordon Acanthium* (Distelsamenöl), den Samen der *Canarium commune*, der Wurzel von *Cyperus esculentus* (Erdmandelöl), den Kümmel-, Fenchel- und Anissamen. Manche rechnen auch das Crotonöl und die ähnlichen Oele der Purgirnuss (*Ol. cicinum* von *Jatropha Curcas*) und der Purgirkörner (von *Euphorbia Lathyris*) hieher.] Auch die Samen der Theestaude (*Camellia oleifera* und *sesanqua*) enthalten ein blassgelbes Oel (*Tea oil*), welches fast geruch- und geschmacklos ist, schon bei + 1° sich verdickt, an der Luft braun und dicker wird, 25 p. C. Stearin enthält und ein spec. Gew. = 0,927 hat. Uebrigens enthalten wohl alle Samen Spuren von Oel und bei den Getreidesamen namentlich scheinen diese mit bei der Fuselölbildung im Spiele zu sein. Oben sind nur die Oele aufgeführt, welche irgendwo wirkliche Anwendung haben.

c) Fett- und talgartige Oele.

1) Palmöl (*huile de palme, palm-oil*), aus der Frucht von *Avoira Elais* gepresst, butterartig, pomeranzengelb, frisch schwach nach Veilchen riechend, von mildem Geschmack, schmelzbar bei 37,5°, leicht ranzig werdend und sich an der Luft freiwillig bleichend, in Alkohol sehr wenig, in Aether besser löslich. Schon Ziea bemerkte, dass das Palmöl stets eine freie, durch Alkohol ausziehbare Säure enthalte. Nach Pelouze und Boudet enthält das Palmöl wohl ½ freie Margarinsäure und Oelsäure; altes Palmöl auch Fettsäure, frisches Palmöl auch ungebundenes Glycerin. Das Palmöl findet sehr bedeutende technische Anwendungen und wird im Grossen auf verschiedene Arten gebleicht. S. den Anhang. Das Palmöl giebt eine harte Natronseife. Es enthält Margarin und Olein, kein Stearin.

2) Mit vorigem nicht zu verwechseln ist das Cocosnussöl (*beurre de coco, cocoanut oil*), aus den weissen Kernen der Nüsse von *Cocos nucifera* und *butyracea*; ein weisses, fettartiges, bei 20° schmelzendes, süsses, etwas leichter, als das vorige lösliches Oel, welches ebenfalls eine harte Natronseife giebt. Der feste Antheil dieses Oeles ist nach Brandes Cocin, nach Pelouze und Boudet Elaidin.

3) Galambutter (*beurre de galam, galam-butter*), von einer afrikanischen Sapotee (*Bassia butyracea*), röthlich weiss, schmierig, etwas körnig, leicht schmelzbar, in Alkohol äusserst wenig löslich. Enthält nach Guibourt eine süsse Substanz, vielleicht freies Glycerin.

4) Illipéöl (*huile d'Illipé, butter of Illipé*) von *Bassia latifolia* in Bengalen (durch Auskochen der Samen gewonnen), schmilzt schon bei 10—12°, ist gelb, kaum in Alkohol löslich, enthält etwas Gerbstoff. Besteht aus Olein und Stearin.

5) Carapaöl (*Touleucouma-oil*) von *Carapa touleucouna*, durch Ausschmelzen an der Sonne gewonnen; hellgelb, bitter (von anhängendem Carapin, welches sich Wasser ausziehen lässt), bei 18° in ein flüssiges und ein festes Fett zerfallend, in Aether leicht löslich.

6) Muskatbutter (*beurre de muscade, butter of nutmeg*). Die Muskatnüsse geben durch Auspressen an 50 p. C. eines rothgelben, von ätherischem Oele aromatischen, butterartigen Fettes, welches aus einem in kaltem Alkohol unlöslichen weissen Margarin und einem röthlichen, weicheren, in Alkohol löslicheren Antheile besteht.

7) Macisöl (*oil of mace*) wird aus der Muskatblüthe durch Pressen erhalten; dick, braun, stark aromatisch. Besteht aus einem in Alkohol löslichen rothen und einem nur in Aether löslichen gelben Oele, ätherischem Oel und nach Bollaert noch einem nicht verseifbaren Oele, welches sich

bei der Verseifung ausscheidet (wohl erst bildet), in heissem Alkohol und Aether löslich ist.

8) Lorbeeröl (Lohröl, *huile de laurier, laurel oil, oil of bagtree*) wird durch Pressen oder Auskochen der Beere von *Laurus nobilis* erhalten, ist hellgrün, körnig, butterartig, von bitterem, aromatischem Geschmacke und starkem Lorbeergeruch, enthält durch kalten Alkohol ausziehbares ätherisches Oel.

9) Kaffeefett wird von kaltem Weingeist aus Kaffeebohnen gezogen, ist weiss, geruchlos, bei 31° schmelzbar, wird leicht ranzig.

10) Cacaobutter (*beurre de cacao, cacao butter*); wird durch Auspressen (oder aus Auskochen) der Cacaobohnen erhalten, ist gelb, durch Wasser fast gänzlich zu entfärben, ohne indess den Cacaogeruch zu verlieren, von Talgconsistenz, mildem Cacaogeschmack; schmilzt bei 50°, ist leichter als Wasser und wird äusserst schwer ranzig. Es besteht nach Pelouze und Boudet aus einer festen Verbindung von Margarin und Olein.

12) Pineytalg (Malabarischer Talg, *Piney-tallow*) von *Vateria indica*, weissgelblich, wachsähnlich, von schwachem Geruch, bei 35° schmelzbar, leichter als Wasser; giebt in kaltem Alkohol 2 p. C. eines wohlriechenden Klains und gelben Farbstoff ab. Dieses Fett enthält nach Babington 77,0 C, 12,3 H, 10,7 O.

[13) Cerin, ein eigenthümliches krystallisirendes Fett (?), wurde von Chevreul aus der Rinde der Korkeiche, nachdem er sie mit kochendem Wasser erschöpft hatte, durch heissen Alkohol ausgezogen. Der Auszug setzt erst Wachs ab, und dann beim Abdampfen das Cerin in feinen weissen Nadeln, welche schwerer als Wasser, bei 100° noch nicht flüssig sind, beim Erhitzen in der Luft in weissen Dämpfen anfliegen, bei trockner Destillation saures Wasser und ein gelbliches, krystallinisch erstarrendes Oel liefern, sich in 413 Th. kochenden lösen, von Salpetersäure zerstört, von Aetzkali nicht aufgelöst werden — wonach es sehr problematisch erscheint, ob dieser Körper überhaupt ein Fett sei. Dass von Boussingault durch Aether aus dem Korke erhaltene gelbe krystallisirbare Harz, welches 82,4 C, 11,1 H, 6,5 O enthielt, scheint nur ein mit Harz vermengtes Cerin gewesen zu sein. Ueberhaupt würde das Cerin fast mit mehr Recht bei den Harzen stehen. Dorbereiner jun. nennt es Suberylharz.

14) Variolarin. Die *Variolaria dealbata* enthält nach Robiquet ausser dem Oocin noch zwei den Fetten ähnliche krystallinische Substanzen. Die erste erhält man durch Auskochen der Flechte mit Alkohol. Beim Erkalten scheidet sie aus; sie bildet krystallinische Flocken, ist nicht schmelzbar, bei trockner Destillation z. Th. flüchtig, z. Th. in ein nach verbranntem Fett riechendes Oel und Kohle zersetzbar, löst sich wenig in Aether, aber in Schwefelsäure mit dunkelbrauner, in Alkalien mit grünlicher Farbe. Die

zweite, das eigentliche Variolarin, erhält man aus der Mutterlauge der ersten durch Ausziehung des mit Wasser erschöpften Abdampfungsrückstandes mittels Aether. Sie schiesst in Nadeln an, welche durch kalten Alkohol von anhängendem Chlorophyll befreit und umkrystallisirt werden. Sie schmilzt leicht, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, giebt in der Hitze ein stark riechendes flüchtiges Oel und ein krystallinisches Sublimat, ist in Wasser gar nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich.

15) Die Wurzel von *Plumbago europaea* enthält ausser dem Plumbagin ein bleigraues Fett, welches die Hände grau färbt. Die Färbung ist durch Wasser nicht wieder zu entfernen und die Pflanze hat davon ihren Namen.

16) Pseudowachs nannte Trommsdorff unpassend einen in Alkohol von 80 p. C. unlöslichen Antheil des alkoholischen Lerchenschwammextracts; derselbe ist weiss, pulvrig, geschmack- und geruchlos, in der Hitze nicht schmelzbar, aber brennbar und zersetzbar ohne ammoniakalische Produkte, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Oelen, giebt aber mit Salpetersäure und Schwefelsäure Lösungen, welche durch Wasser fällbar sind, beim Erhitzen zersetzt werden. In ätzenden Alkalien löst er sich mit gelbbrauner Farbe, die stark schäumende Lösung wird von Säuren gefällt. Kohlensaures Kali giebt damit eine schleimige, in kochendem Wasser lösliche, durch Säuren fällbare Verbindung.]

Ausserdem lassen sich durch Aether noch aus der Wurzel von *Polypodium filix mas*, aus der Vanille, den Morcheln, den Möhren, der Gerste, dem Mais u. s. w. butterartige Oele ausziehen, welche alle noch mehr oder weniger von den ätherisch-öligen, extractiven, zuckerigen Theilen des angewendeten Pflanze enthalten, und nur als unreine Gemenge zu betrachten sind.

d) Wachs. (*Cire*, *Wax*).

[Unter Wachs versteht man im Allgemeinen feste, in der Kälte spröde, in der Wärme knetbare und klebrige, weiterhin (nicht unter 50°) schmelzbare, nicht flüchtige, in Wasser gar nicht, in Alkohol (scheinbar wenigstens) nur zum Theil, in Aether gut lösliche, gelbliche oder grünliche, durch Einwirkung des Sonnenlichts weiss werdende, durch Behandlung mit Alkalien nur geringe Menge einer fetten Säure gebunden und nicht wirklich verseifbare Substanzen. Den Grundtypus dieser Abtheilung repräsentirt das von den Bienen zwischen den Bauchringen ausgeschwitzte (nach Huber wahrscheinlich aus Zucker durch den Verdauungsprocess gebildete) und zu Erbauung ihrer Zellen benutzte Bienenwachs. Indessen enthalten fast alle Pflanzen Wachs, wenn auch nur in Spuren und namentlich scheint das Chlorophyll (s. oben) stets von etwas Wachs begleitet zu sein. In grössern Mengen lie-

fern Wachs die Beeren der *Myrica cerifera*, die Rinde des *Ceroxylon andicola*; die Milch des Kuhbaums; endlich kennt man noch zwei käufliche Wachsarten aus Japan und Brasilien, deren Ursprung noch ungewiss ist. Man hat das Wachs bis jetzt allgemein den Fetten angereiht, trotz seiner Abweichungen in den hauptsächlichsten Eigenschaften, wobei man einerseits durch die äussere Aehnlichkeit, andrerseits durch die hauptsächlich von JOHN über die Zusammensetzung des Wachses gemachten Erfahrungen geleitet wurde. Nach JOHN besteht nämlich jedes Wachs (abgesehen von etwa beigemengten Harzen u. s. w. im Allgemeinen aus einem in Alkohol löslichen Theile und einem unlöslichen. Letzterer wurde Myricin genannt, ersterer Cerin; das Cerin sollte durch Behandlung mit Alkalien Margarinsäure und Cerain geben, also aus Cerain und einer andern Substanz bestehen, welche nach der älteren Ansicht durch die Alkalien in Margarinsäure verwandelt wurde, nach den neueren aber als Margarinsäure selbst zu betrachten sein würde, so dass der verseifbare Theil des Wachses margarinsaures Cerain wäre. Cerain und Myricin fand ETTLING schon ganz gleich zusammengesetzt, nämlich aus 80,3 C, 13,8 H, 5,9 O = $C_{18} H_{36} O$. Neuere Versuche von HESS und VAN DER VLIET haben nun gezeigt, dass das Wachs sich durch Alkohol keineswegs in zwei bestimmt verschiedene Theile scheiden lasse, sondern wesentlich aus einer und derselben Substanz bestehe, welche man Cerain nennen kann (so dass ein Myricin nun ganz wegfällt). Diese Substanz ist = $C_{20} H_{40} O$ (81,4 C, 13,3 H, 5,3 O) sie enthält aber je nach den Umständen mehr oder weniger von einem Oxydationsprodukte, welches sich auch durch Salpetersäure bilden lässt und mit Alkalien leicht lösliche und zersetzbare Verbindungen giebt: Cerainsäure. Diese Säure besteht aus 73,4 C, 12,1 H, 13,5 O = $C_{20} H_{40} O_3$. Dadurch werden alle Erscheinungen, so wie die früheren analytischen Resultate hinreichend erklärt, so wie erwiesen, dass alle Theile des Wachses Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss der Atome 1:2 enthalten müsse, wenn auch der Sauerstoffgehalt variirt*). Die Bildung von Margarinsäure bei Verseifung des sogenannten Cerins ist von BOISSENOT noch nicht durch bestimmte Versuche erwiesen worden, nur überhaupt die Bildung einer den Fettsäuren sich anschliessenden Säure. — Nach diesen Verbemerkungen gehen wir zu den einzelnen Arten des Wachses über:]

1) Bienenwachs (*cire d'abéilles*, *bees wax*). Das aus dem Bienenstock genommene und gewaschene Wachs ist gelb und riecht auch noch nach Honig. Durch Umschmelzen in Wasser und Bleichen an der Sonne wird es weiss, wobei jedoch die Menge der Cerainsäure natürlich zunimmt. Auf den

*) Merkwürdigerweise scheint das sogenannte fossile Wachs (Ozokerit) ohne allen Sauerstoff aus $C H_2$ zu bestehen. Mehr davon in der dritten Abtheilung des Buches. Anm. des Uebers.

Antillen soll ein schwarzes, nicht bleichbares Bienenwachs vorkommen. Das gelbe Wachs ist undurchsichtig, dass weisse in dünnen Stücken durchscheinend, geruch- und geschmacklos, zwischen den Zähnen klebend, bei 0° spröde, bei 30° weich und biegsam, bei 68° flüssig. Spec. Gew. 0,96 — 0,966. Wachs wird von concentrirter Schwefelsäure in der Wärme gelöst, die Lösung wird durch Wasser gefällt. Salpetersäure bildet schwierig etwas Oxalsäure. Kali bildet damit eine in Wasser schwerlösliche Masse, aus welcher Säuren fast unverändertes Wachs ausscheiden. Das Wachs ist in 10 Theilen kochenden Aether völlig löslich. — Kocht man nach John das Wachs mit Alkohol, bis nichts mehr aufgelöst wird, so erhält man einen ungelösten Antheil (John's Myricin), welcher härter als Wachs, etwas schwerer, bei 37° (nach Boissenot bis 65°) schmelzbar, unzersetzt destillirbar, in 123 Th. kochenden, absolutem Alkohol, in 99 Th. kaltem Aether, im Terpentinöl leicht löslich und durch Alkalien nicht verseifbar ist. Ettling fand darin 80,01 C, 13,85 H, 6,14 O, das Myricin beträgt nach John nur 10, nach Anderen 30 p. C. des Bienenwachses. Der kochende Alkohol setzt auf der andern Seite beim Erkalten eine dem Wachse ganz ähnliche, nach John bei 42,5°, nach Boissenot bei 62° schmelzbare Substanz, Cerin, ab, welche sich in 16 Th. kochendem Alkohol und 24 Th. kaltem Aether löst, bei trockner Destillation unter Bildung von Brandöl und Margarinsäure (?), nicht aber Fettsäure, zersetzt, von Schwefelsäure geschwärzt, durch Kali verseift wird. Die Kaliseife löst sich in Alkohol bis auf einen Rückstand, Cerain, welcher spröde, bei 70° schmelzbar, in kaltem Alkohol gar nicht, in heissem sehr wenig (aber daraus krystallisirbar) löslich und durch Alkalien nicht verseifbar ist. Ettling fand darin 80,44 C, 13,75 H, 5,81 O — [Hess vermochte schon fast das ganze gelbe Wachs durch wiederholte Behandlung mit Alkohol aufzulösen. Er fand das erhaltene Myricin spröde, gelb, bei 65° schmelzbar und darin 81,5 C, 13,3 H, 5,2 O. Durch Behandlung von gelbem Wachse mit kaltem Aether gelang es ihm dasselbe zu kleinen, fast farblosen Krystallkörnchen zu zertheilen; er schied das Gelöste vom Ungelösten und untersuchte beides. Jenes schmolz bei 61°, dieses bei 64 — 65°; beide enthielten 80,6 — 80,8 C, 13,2 H, 6,2 — 6,2 O, waren also identisch. Das Roggenstärkmehl enthält etwas Wachs. Bei Behandlung desselben mit Salpetersäure um Zuckersäure darzustellen, erhielt der Verf. eine fette, in Alkohol und Aether lösliche, mit Alkalien lösliche Verbindungen gebende Substanz von der Zusammensetzung: 73,4 C, 12,2 H, 11,5 O. Van der Vliet zeigte bestätigend, dass man durch anhaltende Behandlung von Wachs mit Alkohol nie dahin gelange, dass nichts mehr in Auflösung gehe; dass aber das weisse (an Cerainsäure reichere) Wachs in Alkohol löslicher sei. Auch er fand alle Antheile, in welche sich Wachs durch Behandlung mit Aether oder Alkohol scheiden lässt, gleich zusammengesetzt, nämlich im Mittel aus 81,6 C, 13,5 H, 4,9 O. Das soge-

nannte Myricin aus weissem Wachse enthielt schon weniger Kohlenstoff und mehr Sauerstoff, noch mehr das sogenannte Cerin des weissen Wachses, welches der Formel $C_{20} H_{40} O_2$ entsprach, während weisses Wachs, bloss mit Wasser abgewaschen sich dem Cerain und Myricin ETTLING's und der Formel $C_{20} H_{40} O_{1\frac{1}{2}}$ sehr näherte. — Hiernach scheint die Ansicht, dass das Wachs nur ein mit verschiedenen Antheilen von Cerainsäure gemengtes Cerain sei, erwiesen zu sein. Je mehr Cerainsäure vorhanden ist, desto grösser ist die Löslichkeit in Alkohol.]

2) Myrtenwachs (*myrtle wax*) wird erhalten durch Auskochen der Beeren von *Myrica cerifera* mit Wasser. Es ist grünlich, durch Schmelzen mit Wasser und im Sonnenlichte wird es weiss. Es ist härter als Bienenwachs, pulverisirbar, bei 43° schmelzbar, etwas schwerer als Wasser; wird durch 20 Th. kochenden Alkohol in 87 Th. auflösliches Cerin und 13 Th. unlösliches Myricin geschieden, löst sich in 4 Th. kochendem Aether auf und verhält sich sonst wie Bienenwachs. Aehnlich ist das Wachs der *Myrica cordifolia*. — Die Cerainsäure waltet in diesen Wachsarten weniger vor, wie es scheint.

3) Brasilianisches Wachs (*brasil wax*). BRANDES lehrte 1811 ein brasilianisches Wachs von unbekannter Pflanze kennen, welches grünlich, in Alkohol und Aether löslich, leichter als Wasser, bei 99° schmelzbar war. Nach OPPERMANN enthält es 71,9 C, 12,0 H, 16,1 O, was etwa der Formel $C_6 H_{12} O$ (oder der Vergleichung wegen $C_{20} H_{40} O_{3\frac{1}{3}}$) d. h. der Cerainsäure oder einer noch höhern Oxydationsstufe desselben Radikals gleich käme.

4) Japanisches Wachs (*japan wax*). Seit einigen Jahren kommt ein Wachs aus Japan in den Handel, welches von *Rhus succedanea* abstammen soll. Die meisten Beschreiber kommen darin überein, dass es gelblichweiss, weicher als Bienenwachs, etwas schwerer als dieses, bei 40° schmelzbar, in warmem Alkohol und Aether löslich sei. TROMMSDORFF bemerkte schon beim Kauen einen ranzigen Geschmack und THOMSON giebt an, dass das Japanwachs durch Natron verseifbar sei und die Seife eine feste, eigenthümliche Fettsäure enthalte. OPPERMANN fand darin 70,0 C, 12,1 H, 17,9 O. Abermalige Bestätigung der früher ausgesprochenen Ansicht.

5) Palmwachs (*cera de palma*) setzt sich auf der Rinde einer Palme, *Ceroxylon andicola*, ab, von der es durch Abschaben und Auskochen mit Wasser getrennt wird. Es ist gelb (grünlich), spröde, pulverisirbar, erst etwas über 100° schmelzbar, in kaltem Alkohol wenig, in 5—6 Th. kochendem löslich, auch in Aether. Kalter Alkohol zieht aus dem Palmwachse ein eigenthümliches gelbes Harz aus, wovon später wieder die Rede sein wird. Löst man nach Entfernung desselben das Wachs in kochendem Alkohol und lässt die Lösung erkalten, so gerinnt sie gallertartig und scheidet in der Ruhe eine krystallinische Substanz ab, welche BONASTRE Ceroxylin nannte.

Dieses Ceroxylin muss durch mehrmaliges Wiederauflösen in heissem Alkohol und Erkaltenlassen von noch anhängendem Harze und einer nicht weiter untersuchten bitteren Substanz gereinigt worden; es ist dann nach Boussingault unter 100° schmelzbar und dem Bienenwachs ganz ähnlich; besteht auch aus 81,7 C, 12,9 H, 5,4 O.

6) Kuhbaumwachs (*cow-tree wax, galactin*). Thomson und Solly haben die Milch des Kuhbaums (*Galactodendron utile*) untersucht. Dieselbe enthält 30—31 p. C. Wachs, welches man theils aus dem beim Kochen der Kuhbaummilch (wobei es sich z. Th. schon oben abscheidet) entstehende Eiweisscoagulum, theils aber und besser aus dem Abdampfungsrückstande der Milch mittels Alkohol oder Aether ausziehen kann. Man hat es Galactin genannt. Es ist blassgelb, undurchsichtig, perlglänzend, bei gewöhnlicher Temperatur zähe und fadenziehend, bei 0° spröde, bei 58° schmelzbar, in der Hitze z. Th. ohne Zersetzung flüchtig, brennbar, geschmacklos (nach Thomson bitter), zwischen den Zähnen klebend. Es löst sich in Alkohol und Aether; durch Wasser oder beim Erkalten fällt es in hydratischen Flocken nieder, welche sich in Wasser zertheilen lassen. In Wasser erhitzt schwimmt es nicht oben auf, sondern wird zu einer weissen Masse. Wird von kalter Schwefelsäure unverändert gelöst, von Salpetersäure ohne Oxalsäurebildung in eine gelbe Masse verwandelt, von kochender Kalilösung zwar unter Aufschäumen gelöst, aber durchaus nicht verseift. — Es scheint hiernach vom Bienenwachs wesentlich verschieden zu sein.

Ausser diesen Arten hat man noch besonders beschrieben das Wachs aus dem Stopfwachse der Bienen (*Propolis*), aus dem Gummilack, den Wachholderbeeren, dem Korke, der Seide, den Kohlblättern, aus *Croton sebiferum* (chinesischer Talg) u. s. w. Es würde aber unmöglich sein, alle solche un vollständig bekannte Wachsarten hier aufzuführen.

Anhang.

[Aus dem bisherigen ist zu entnehmen gewesen, dass die Oele, wie man sie aus den Pflanzen erhält, nicht allein noch verschiedene fremdartige Substanzen aufgelöst enthalten können (wovon die oft eigenthümlichen Gerüche der Oele und die medicinische Wirksamkeit mancher abhängen); sondern auch, abgesehen hiervon, nur als Gemenge betrachtet werden dürfen. Es ist daher zu erwarten, dass, wie in allen ähnlichen Fällen keine grosse Uebereinstimmung zwischen den Angaben verschiedener Beobachter über die Eigenschaften der Oele Statt finden kann, sobald diese Angaben feinere Unterschiede der Temperatur, des spec. Gewichts u. s. w. betreffen. In der That ist diess besonders mit den Angaben über das spec. Gew. und die Erstarrungstemperatur der Fall, von denen wir der Kürze wegen nur die von

Schuebler und Saussure angegeben haben. Die einzelnen fetten Oele bieten daher auch in chemischer Hinsicht vor der Hand noch wenig Interesse dar; um so mehr in technischer. Hier tritt uns nun die grosse Gleichförmigkeit der Eigenschaften im Allgemeinen, zusammengenommen mit der grossen Unsicherheit der speciellen Bestimmungen innerhalb dieser engen Grenzen als ein unangenehmer Umstand entgegen. Es wird nämlich dadurch in manchen Fällen unmöglich die Verfälschungen der theueren Oele durch wohlfeilere zu erkennen. Beobachtung des Erstarrungspunktes und des spec. Gewichtes kann hier nur bei Verfälschungen in grösserem Massstabe und auch da nur zweifelhafte Dienste leisten und die sogenannten Oelwagen, zu diesem Behuf construirte Aräometer, haben einen sehr beschränkten Nutzen. Man hat sich daher in solchen Fällen an Geruch, Geschmack und wo die in Frage kommenden Oele sehr verschiedener Consistenz sind, an die Consistenz zu halten. — Die auf der Bildung von Elaidin beruhende Anwendung von salpetersaurer Quecksilberlösung (nach Poutet) oder Salpetergas (nach Binder) wird allerdings zur Unterscheidung trocknender und nicht trocknender Oele bis zu gewissem Grade dienen können, da nur letztere dabei Erstarrung zeigen, — aber nicht zu Unterscheidung der einzelnen Oele dieser Classen untereinander. An der Farbe des Coagulums und der Zeit, binnen welcher die Coagulation eintritt, würden sich allenfalls Olivenöl, Mandelöl, Ricinusöl unterscheiden lassen, da ersteres bläulichgrün, das zweite weisslich, das letzte goldgelb (und zwar mit 3. p. C. salpetriger Salpetersäure resp. nach 73, 100 und 600 Minuten) coaguliren; ganz gleich aber verhalten sich hier wieder Olivenöl und Haselnussöl. Es wird daher immer eine bedeutende praktische Uebung dazu gehören, unbedeutende Verfälschungen zu entdecken. Glücklicherweise sind Verfälschungen solcher Oele, welche in ihren Eigenschaften sehr nahe übereinkommen, in kleinem Massstabe in keiner Hinsicht zu fürchten. Mehr kommt auf die leichter zu erkennende Verfälschung der wirksamen Oele mit unwirksamen an und auf die Vermischung der nicht trocknenden Oele mit trocknenden und umgekehrt (so namentlich Olivenöl mit Leinöl, Leinöl mit Rüböl). Letztere ist namentlich in technischer Hinsicht von grosser Bedeutung.

Die Oele finden zunächst in der Medicin häufige Anwendung, die meisten aber bloss als einhüllende, lindernde Mittel und Excipientia. Unter den trocknenden Oelen gehören hieher Leinöl, Mohnöl und Nussöl, welche zu medicinischem Gebrauche von dem Apotheker selbst frisch gepresst werden sollen; von den nicht trocknenden Olivenöl und Mandelöl, letzteres ebenfalls aus den frischen Mandeln zu pressen. Es kann daher nur beim Baumöl, welches allemal nur vom besten südfranzösischen Provenceröl sein soll, Verfälschung vorkommen. Die häufigsten Verfälschungen bestehen in Mohnöl und Nussöl, welche als trocknende Oele leicht zu erkennen sind.

Rüböl kommt nur in ganz schlechten Sorten vor und ist am Geruche zu erkennen. Um ranziges Oel wieder brauchbar zu machen, wird es zuweilen mit Bleioxyd digerirt; es wird aber dann schmieriger und enthält Blei, welches man leicht durch salpetersäurehaltigen Essig ausziehen und auf bekannte Art nachweisen kann. Schwefelsäuregehalt (von einer Reinigung mit Schwefelsäure herrührend) wird bei einem guten Oele schwer vorkommen und ist überhaupt leicht zu erkennen. Allgemeine Bedingung ist natürlich, dass die Oele nicht ranzig sein sollen (es müsste denn, wie auch wohl geschieht, für bestimmte äussere Anwendungen ein ranziges Oel verlangt werden). Etwaige Rancidität wird sich durch gebrannte Magnesia wegnehmen lassen, mit welcher man auch die Samen, wenn sie schon etwas alt sind, gleich beim Auspressen mischen kann. Ferner gehören hieher das Ricinusöl und Crotonöl, beide wegen beigemengter scharfer Stoffe purgirend wirkend, aber wie es scheint sehr unsicher. Ersteres wirkt viel gelinder, wenn daher, wie Caventou annimmt, eine Verfälschung desselben mit Crotonöl vorkommt, ist es eine sehr bedenkliche. Indessen würde sie wohl leicht an dem eigenthümlichen Geruche des Crotonöls und der reizenden Einwirkung des letzteren auf die Haut zu erkennen sein. Umgekehrt sollen statt Crotonöl andere Oele, z. B. Ricinusöl, in welchem purgirende Harze aufgelöst sind, im Handel vorkommen. Es wäre daher vielleicht zweckmässiger, auch dieses Oel selbst aus den Crotonsamen (*grana Tiglii*) zu pressen. — Endlich kommen von festen Oelen in den Officinen vor die Cacaobutter (*Oleum s. Butyrum Cacao*) und die Muskatbutter (*Oleum s. Balsamum Nucistae*). Erstere soll vom Apotheker selbst aus den durch Wasserdämpfe erweichten Cacaobohnen mittels warmer Pressung bereitet werden. Käufliche Cacaobutter kann mit thierischem Talg verfälscht sein; sie ist aber dann in Aether nicht völlig löslich und wird ranzig, was reine Cacaobutter, wenn sie nicht durch Auskochen gewonnen war, fast gar nicht wird. Der Muskatbalsam kommt aus Westindien in den Handel. Er ist zuweilen mit Rindsmark, Wachs, Wallrath verfälscht, was sich durch das Verhalten zu Lösungsmitteln erkennen lässt. Von gutem Muskatbalsam muss wenigstens die Hälfte in Alkohol und Aether löslich, der in beiden unlösliche Antheil aber trocken und pulvrig sein. — Auch das Wachs ist officinell und zwar sowohl das gelbe (*cera flava*) als das gebleichte (*cera alba*). Verfälschungen mit Mehl, Ockererde, Schwefel, Harzen, welche bei dem zuweilen hohen Preise des Wachses nicht selten sind, können durch das Verhalten beim Schmelzen und Auflösen leicht erkannt werden. — Die Oele werden innerlich theils für sich und in Substanz, wie z. B. stets Ricinusöl und Crotonöl, theils in der Form der Emulsion (so nennt man eine jede Flüssigkeit, in welcher ein an sich unlöslicher Körper mit Hülfe eines andern in Form einer Milch suspendirt wird) mittels *Gummi arabicum* oder dergleichen und dann meist als *Excipiens* für andere

Mittel angewendet. Die Samenemulsionen sind natürliche Oelemulsionen, in denen das Eiweiss und Gummi des Samens die Stelle des künstlichen Zusatzes vertritt. Es versteht sich, dass man weder ätzende noch kohlensaure Alkalien mit den Oelen verbinden darf. Aeusserlich dienen die Oele theils für sich, theils als Auflösungsmittel (z. B. Mandelöl für Phosphor) oder als gestaltgebende Mittel von Salben u. s. w., namentlich ist die Cacaobutter für alle Salben in Anwendung, bei denen ein Ranzigwerden sehr unangenehm wäre z. B. Augensalben. Auch das Wachs geht in viele Salben ein. Eine eigenthümliche Klasse von Präparaten bilden die *Olea cocta* oder *infusa*, wo man Oele als Auszugsmittel von Vegetabilien anwendet (*Ol. hyoscyami*, *absynthii chamomillae* und *hyperici coctum*). Man kocht das Kraut mit dem Oele so lange, bis es keine Feuchtigkeit mehr enthält. Neuerdings ist auch die Verdrängungsmethode zu Bereitung dieser Präparate empfohlen worden. Hier ist auch noch zu erwähnen die bereits erwähnte Verbindung des Leinöls mit Schwefel — *balsamum sulphuris simplex* (*corpus pro balsamo sulphuris*). —

Bedeutende Anwendung finden ferner die Seifen und Pflaster. Die medicinische Seife (*sapo medicatus*) ist durch Verseifung von Provenceröl mit Aetznatron vom Apotheker selbst bereitet; man hat darauf zu sehen, dass keine metallische Verunreinigung hineinkommt. Sie wird verbunden mit Guajakharz, Jalapenharz (*sapo guajacinus*, *jalapinus*), mit verschiedenen aromatischen Substanzen (*sapo aromaticus*) und ätherischen Oelen (*sapo cosmeticus*). Eigenthümlich ist die *sapo stibiatus*, erhalten durch Vermischung einer Auflösung von Goldschwefel in Aetzkali mit Seife, Abdampfen und Wiederauflösen des beim Abdampfen ausgeschiedenen Goldschwefels durch Zusatz von etwas Aetzkali. Alle innerlich angewendeten Seifen werden meist in Pillenform gegeben; Säuren, saure Salze, Metallsalze sind zu vermeiden. Auch die alkoholische Lösung der Seife wird angewendet; Opodeldoc ist eine mit Ammoniak und ätherischem Oele versetzte Seifenlösung. Für äusserliche Anwendung ist die gute käufliche spanische Seife auch zugelassen; sie bildet namentlich mit Terpentinöl und Kali zusammen das *balsamum vitae externum* (*sapo terebinthinatus*).

Die eigentlichen Pflaster sind ebenfalls Seifen, haben aber Bleioxyd zur Basis. Die Grundlage dieser Pflaster ist das durch Kochen von Olivenöl mit Bleiglätte (9 Th. mit 5 Th.) bereitete einfache Bleipflaster (*emplastrum lithargyri s. diachylon simplex*), eine Verbindung von margarinsaurem und ölsaurem Bleioxyd nebst beigemengtem Glycerin. Dieselbe Verbindung bildet sich, aber langsamer, wenn man statt der Bleiglätte Bleiweiss oder Mennige anwendet (*empl. cerussae*, *empl. minii*). Es würde zu weit führen, hier alle verschiedenen für Bereitung der Bleipflaster angegebenen Kunstgriffe und Vortheile aufzuführen, da sie weniger die chemische Constitution berühren, als nur Verhütung des Spritzens, Steigens und Anbrennens und Erreichung der

gehörigen Consistenz und Form zur Absicht haben. Alle Bleipflaster werden mit der Zeit härter und spröder. Man hat mehrfach in Deutschland und Frankreich vorgeschlagen, doch die Auflösung einer guten Talgseife in Wasser mit Bleizucker zu fällen, wodurch man ein Bleipflaster erhalten müsse, welches weder an Oel noch an Bleioxyd Ueberschuss habe. Ein so dargestelltes Pflaster ist aber spröder, auch scheint die praktische Ausführung dieses theoretisch ganz begründeten Vorschlags Schwierigkeiten zu haben. Durch Vermischung der einfachen Bleipflaster mit andern Substanzen erhält man nun die verschiedenen zusammengesetzten Pflaster. — Nicht alle Pflaster sind indessen Bleiseifen, eine grosse Anzahl, wie z. B. *empl. Cantharidum*, *Conii*, *Meliloti*, *Ammoniaci* u. s w. sind bloss zusammengeschmolzne Gemenge von Wachs, Oel, Colophonium u. s. w., welchen die wirksamen Stoffe zugesetzt sind. — Alle *Unguenta* und *Cerata* sind ebenfalls solche Gemenge, nur in verschiedenen, durch die zu erreichende Consistenz gebotenen Verhältnissen. Bei mehrern dieser Mittel, welche metallische Beimengungen enthalten, ist indessen eine chemische Einwirkung nicht unwahrscheinlich: so bei dem *unguentum* oder *ceratum plumbi*, welches mit Bleiessig bereitet wird, und bei dem *unguentum hydrargyri cinereum*, dessen Wirksamkeit darauf beruht, dass sich etwas Quecksilber oxydirt und mit gebildeten Fettsäuren verbindet; das Ranzigsein oder Werden des Fettes ist insofern Lebensbedingung dieses Mittels und die verschiedenen Methoden zu Darstellung desselben haben alle den Zweck, jenen chemischen Process möglichst zu befördern. — Von allen öligen und fetten Mitteln ist, mit Ausnahme der sich besser haltenden Pflaster, im Allgemeinen zu bemerken, dass sie durch lange Aufbewahrung ranzig und untauglich werden.

Im häuslichen Leben kommen die Oele zunächst vor als Speiseöle (namentlich Olivenöl, Nussöl, Mohnöl, Buchöl, in verschiedenen Gegenden auch Sonnenblumenkernöl, Apfelkernöl, Pflaumenkernöl, Sesamöl, Erdnussöl u. s. w.), wobei natürlich nur der Wohlgeschmack und die Unschädlichkeit in Betracht kommt. Hier sind namentlich die Beimengungen von Bleioxyd und Schwefelsäure streng zu rügen. Das üblichste Speiseöl, das Provenceröl, wird auch am meisten mit den andern billigern Oelen verfälscht. — Ferner braucht man die Oele als Brennöle und dazu ist eigentlich jedes nicht trocknende Oel mehr oder minder anwendbar, doch brennt nicht jedes mit gleicher Helligkeit und wird nicht jedes gleich schnell consumirt. Die trocknenden Oele werden wohl auch angewendet, verunreinigen aber die Lampen sehr durch Firnissbildung. Die Brennöle, bei uns namentlich Rüböl, müssen vor dem Gebrauche meist raffinirt werden, um weniger zu russen. Es geschieht diess auf die angegebene Weise durch Vermischen mit Wasser und Schwefelsäure und Absetzenlassen. Ein raffinirtes Oel hält stets etwas

freie Schwefelsäure zurück. Talgartige Oele reinigt man durch Ausschmelzen mit Wasser.

In technischer Beziehung findet ein grosser Unterschied Statt zwischen den trocknenden und nicht trocknenden Oelen. Die trocknenden werden hauptsächlich angewendet zur Firnissbereitung, namentlich Leinöl, Nussöl, Rothtannenöl, Baumwollensamenöl. Der Buchdruckerfirniss (*huile cuite, Printers varnish*) oder die Schwärze enthält kein Blei; dagegen ist der eigentliche Oelfirniss (*Vernis gras*) stets mit Bleioxyd oder Zinkoxyd bereitet und kann angesehen werden als eine Auflösung von etwas Bleioxyd- oder Zinkoxydseife in überflüssigem Oele. Dieser Firniss bildet nun die Hauptmasse der Oelfarben (Wachstuchfarben), Kitte, Anstriche u. s. w. Mit sehr reinem Leinöl oder Nussöl wird auch ein Malerfirniss bereitet. — Zu andern Anwendungen sind die trocknenden Oele wenig tauglich, ausgenommen zu Bereitung der sogenannten Schmierseife (grüne, schwarze Seife), wozu namentlich Hanföl im Grossen angewendet wird.

Die nicht trocknenden Oele haben zunächst ihre Hauptanwendung zum Schlüpfrigmachen der sich reibenden Zapfen und andere Theile an Maschinen, Uhren u. s. w. Die geringste Beimengung trocknenden Oeles macht sie hierzu untauglich und für feine Theile und Uhren sind auch nur die feinsten und dem Ranzigwerden am wenigsten ausgesetzten Oele brauchbar. — Die zweite Hauptanwendung ist die zur Seifenbereitung. Zu letzterem Zwecke werden indessen die thierischen Fett- und Talgarten weit häufiger angewendet. Die Seifen sind theils weiche Kaliseifen (Schmierseife), wozu namentlich Thran, Hanföl, Rüböl benutzt werden, theils feste Natronseifen. Letztere sind allein als Schönheitsmittel u. s. w. in Anwendung. Die feinsten Sorten werden bereitet aus Olivenöl (spanische, marseiller Seife, *savon blanc*, venedische Seife), oft marmorirt durch Zusatz von Eisenvitriol u. s. w. Gegenwärtig sind das Palmöl und das Cocosnussöl namentlich für Toilettenseifen sehr in Anwendung. Die Sodaseifen dieser Oele sind ganz vorzüglich hart Man bedient sich bei der Seifenbereitung im Grossen nicht des reinen Aetznatrons, sondern bereitet sich dieses kurz vorher erst aus käuflicher Soda (oft auch Kochsalz) und Kalk. Für ordinäre Seifen wird thierischer Talg angewendet. Die Aufzählung der verschieden hierbei zu befolgenden Processe oder der unzähligen Arten verschiedner Seifen mit Zusätzen aller Art gehört nicht hieher. Nur noch die Bemerkung, dass man die Seife theils durch Incorporation von Wasser, theils durch Vermischung mit frisch gefällter gallertartiger Kieselerde, Thon u. s. w. verfälscht. Ersteres ergiebt sich beim Trocknen, letzteres durch die unvollständige Löslichkeit in Alkohol. Reine Seife sollte sich klar in Wasser und Alkohol auflösen. Die Lösungen zeigen das bekannte Schäumen.

Von der Fabrikation der Lichter, welche man meist aus thierischem Talg macht, ist hier nur so viel zu erwähnen, dass man den Wachskerzen sehr nahe stehende Lichte aus dem künstlich abgeschiedenen Stearin (oder vielmehr Margarin) der Pflanzenöle und namentlich des Palmöles verfertigt. Das Stearin wird durch Schmelzen und Pressen gesondert und in Formen gegossen. Noch schönere Kerzen werden aber erhalten, wenn man das abgeschiedene Margarin verseift, aus der Seife die Margarinsäure abscheidet und diese verwendet. Letzteres sind die in Paris, Genf und Wien verfertigten *bougies de l'étoile*. Beide Arten pflegt man Stearinkerzen zu nennen. Weil Stearin und Stearinsäure beim Erkalten leicht krystallinisch erstarren, was die Kerzen spröde und unansehnlich macht, so hat man hier und da durch Zusatz von arseniger Säure diesen Uebelstand beseitigt. Solche Kerzen entwickeln indessen beim Verbrennen arsenige Säure und Arsenikwasserstoffgas in bemerbar schädlicher Menge Sie sind an dem Knoblauchgeruche beim Verlöschen zu erkennen. Es ist erwiesen, dass sich der Zweck auch durch einen Zusatz von Wachs erreichen lässt. Die Wiener und Genfer Stearinkerzen sind arsenikfrei.

Das Wachs wird vor seiner Anwendung zu Kerzen, zum Bossiren u. s. w. gewöhnlich gebleicht, indem man es mit Wasser schmilzt, in dünne Scheiben bringt und auf dem Bleichplan durch Einwirkung von Sonne und Thau ausbleichen lässt. Chlor u. s. w. bleichen das Wachs zwar auch, machen es aber zu spröde. Das gebleichte Wachs ist mehr oxydirt, härter, spröder als das ungebleichte. — Das ungebleichte Wachs wird zum Bohnen, zu Baumwachs, zu manchen Kitten u. s. w. verwendet.

Endlich bedient man sich noch einiger Zersetzungsprodukte der Oele; wir erwähnen hier nur das aus Oelen entwickelte Leuchtgas, das Lampenschwarz (Tusche) u. s. w., welche im Abschnitte von der trocknen Destillation wieder erwähnt werden. In den Officinen kommt hier und da noch das bei trockner Destillation des Wachses erhaltene brenzlich-ölige, noch viel unzersetztes Wachs enthaltende Destillat (Wachsöl oder Wachsbutter, *oleum cerae*) vor; welches von dicklicher Consistenz ist.]

Capitel IV.

Aetherische Oele (flüchtige Oele, wesentliche Oele, *olea aetherea, volatilia, essentialia; huiles volatiles; volatile oils*) *).

[Weit weniger Uebereinstimmung, als in der vorigen Classe von Körpern, finden wir hier, und es ist gewiss, dass die gemeinschaftlichen Kennzeichen der unveränderten Flüchtigkeit und des aromatischen Geruchs hier viele sehr verschiedene Körper vereinigt haben. Ursprünglich hat man unter ätherischen Oelen wohl nur jene Stoffe verstanden, welche die Träger des eigenthümlichen Geruchs der verschiedenen Pflanzentheile, in einer Menge von Samen, Wurzeln, Rinden, Blättern, Blüthen enthalten und nur darin völlig übereinstimmend sind, dass sie bei Destillation des Pflanzentheiles mit Wasser mit demselben übergehen, sich zum Theil in diesem Wasser auflösen — ohne ihm bestimmte saure oder alkalische Eigenschaften zu ertheilen — bei Ueberschuss aber sich in Tropfen auf oder unter dem Wasser abscheiden. Ausser der (bei trockner Destillation nur zum Theil) unzersetzten Flüchtigkeit kommen diese ätherischen Oele noch darin überein, dass sie durch Alkalien nicht verseift werden, sich in Wasser, Alkohol, Aether und fetten Oelen (wenn gleich in dem ersten oft sehr wenig) auflösen, Papier zwar durchsichtig beflecken, was aber in der Hitze wieder verschwindet, sich nicht fettig anfühlen, brennend schmecken, an der Luft allmählig Sauerstoff absorbiren, dicker und harzig werden, bei einer gewissen Erkältung sich meist in einen festeren Theil (Stearopten) und einen flüssigen (Elaeopten) trennen. Im Uebrigen sind aber die ätherischen Oele, selbst die in den genannten Eigenschaften übereinkommenden, sehr verschieden an Consistenz, Farbe und Geruch (welcher der Pflanze immer ähnlich bleibt), theils schwerer, theils leichter als Wasser und von einem ganz verschiedenen Verhalten gegen die stärkeren chemischen Reagentien. Zwar wird Chlorgas meist absorbirt, aber die entstehenden harzartigen Produkte sind nicht immer von gleicher Beschaffenheit; Jod verbindet sich mit den meisten, aber bald mit heftiger Wärmeentwicklung und Verpuffung, bald ganz ruhig. Von Schwefelsäure werden sie alle aufgelöst, in der Hitze aber auf verschiedene Weise

*) In dieser Abtheilung weichen wir wieder von Thomson, welcher alles Allgemeine weglässt und im Uebrigen fast nur eine Copie von Berzelius nach der Eintheilung in sauerstofffreie, aromatische, blausäurehaltige, scharfe Oele und Kampherarten giebt, wesentlich ab.
Anm. des Uebers.

unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt. Concentrirte Salpetersäure zersetzt die ätherischen Oele, und zwar oft unter Explosion; bei Verdünnung wird Oxalsäure gebildet. Salzsäuregas wird absorbirt, und es bilden sich dunkle Verbindungen. Blausäure, Stickstoffoxyd u. s. w. scheinen sich ohne weitere Veränderung mit den ätherischen Oelen zu verbinden. Leicht desoxydirbare Metalloxyde und Salze (Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, Mennige, Antimonchlorid, Zinnchlorid, salpetersaures Quecksilber) wirken langsam verharzend und oxydirend. — Viele Pflanzensäuren, die meisten Alkaloide, Quecksilbersublimat, alle Harze, Fette, Schwefelkohlenstoff, Phosphor, die Chlorverbindungen der nichtmetallischen Elemente werden von ätherischen Oelen aufgelöst. Gase werden absorbirt, wie von andern Flüssigkeiten. — Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass sich gewisse ätherische Oele von den hier im Allgemeinen beschriebenen sehr wesentlich unterscheiden. So z. B. die blausäurehaltigen Oele, das ätherische Senföl, beide durch bestimmte Beziehungen zu andern Stoffen, denen sie offenbar ihre Entstehung verdanken, characterisirt und nur in den allgemeinsten Eigenschaften mit den andern ätherischen Oelen übereinstimmend; das Zimmtöl und Nelkenöl, ausgezeichnet durch ihre Verbindbarkeit mit Alkalien, welche sie einer entweder schon in ihnen gebildeten oder sich doch leicht aus ihnen bildenden Säure verdanken, werkwürdig ferner durch die bestimmte Beziehung zu den sogenannten Balsamen; das Spiräaöl, kein Stearopten enthaltend, aber ein bestimmt negatives, mit Alkalien verbindbares, den Wasserstoffsäuren sehr analoges Oel. Näher den eigentlichen ätherischen Oelen stehen schon die Fuselöle und Fermentöle, riechende Stoffe, welche sich bei der Gährung entwickeln, durch Vergleichung mit den Aromen, wie wir jene Riechstoffe der Blumen nennen wollen, welche sehr vergänglich und schwer isolirbar sind, zu freilich nur hypothetischen Betrachtungen über das Verhältniss, in welchem eigentlich der Geruch der Pflanzen zu den sogenannten ätherischen Oelen stehe, Anlass geben können, und wie nach ihrer Entstehung nicht zu verwundern war, von ganz eigenthümlicher Constitution zu sein scheinen. Dann stossen wir auf eine Classe von festen Körpern, deren Grundtypus der Kampher ist, und welche man nicht ohne Grund für blosse Stearoptene, d. h. ätherische Oele ohne Eleaopten halten möchte, zumal da beim Kampher neuerdings eine ganz bestimmte Beziehung zu dem Kampheröle nachgewiesen ist. Diese zum Theil noch sehr wenig untersuchten Kampherarten schliessen sich aber so bestimmt an gewisse krystallisirbare Harze, z. B. das Betulin, an, dass überhaupt, wenn man die ohnehin grosse Neigung der ätherischen Oele, in Harze oder analoge Produkte überzugehen, der Zweifel entstehen muss, ob die Stearoptene, wenigstens die sauerstoffhaltigen, den ätherischen Oelen an sich, wie sie in der Pflanze gebildet werden, schon angehören oder Produkte sind. Diess ist bei einer grossen Anzahl der Fall; bei andern ist das Ver-

hältniss, in welchem das sogenannte Stearopten zu dem ganzen Oele steht, überhaupt noch sehr dunkel. Es ergiebt sich hieraus, dass man die Namen Elaeopten und Stearopten eigentlich nur für die Fälle reserviren sollte, wo ein ähnliches Verhältniss beider, wie beim Stearin und Elain erwiesen oder doch wahrscheinlich ist. Die Hydrate des Terpentinöls u. s. w. können den Namen Stearoptene nicht führen. Aber eben so misslich ist es, mit GMELIN alle festen Körper dieser Classe, unbekümmert, ob sie sich als wahre Stearoptene bekannter ätherischer Oele verhalten, oder ob man ein correspondirendes Oel gar nicht kennt (also im Dunkeln ist), oder ob endlich ihre Natur als Produkt gewisser Veränderungen der ätherischen Oele bestimmt erwiesen ist, Kampher zu nennen. Kampher ist nur ein bestimmter, den Stearoptenen sehr ähnlicher Körper, und man kann ihm höchstens als Familie jene Stoffe beigesellen, welche ein ähnliches Verhalten bei gleich ungewisser Beziehung zeigen. Es wird demnach nöthig sein, die ätherischen Oele vorläufig in gewisse Familien zu theilen, um wenigstens allgemeine Anhaltepunkte zu gewinnen; bei der in vielen Punkten noch herrschenden Unsicherheit, kann natürlich die Aufstellung solcher Familien nur als Versuch gelten. Man wird finden, dass im Allgemeinen zwischen Abstammung — also Bildungsweise — und Eigenschaften und Constitution der Oele eine sehr grosse Uebereinstimmung Statt findet. — Die erste Classe bilden die neutralen Oele, welche dem bisherigen Begriffe des ätherischen Oels am besten entsprechen, in ihnen kann im Allgemeinen ein Radikal angenommen werden, welches aus Kohlenstoff und Wasserstoff in einem ziemlich einfachen Verhältnisse besteht: Erste Abtheilung, Oele mit dem Radikal $C_5 H_8$, zuweilen nur aus diesem Radikale bestehend; in sehr bestimmter Beziehung zu gewissen Harzen stehend, die sich theils als Oxyde, theils als Hydrate desselben Radikals betrachten lassen. 1) Familie des Terpentinöls, Oele der Coniferen; 2) Familie des Citronenöls, Oele der Aurantiaceen. 3) Familie des Pfefferöles; Oele der Gewürze, Piperineen, Myrtineen, Laurineen, Amomeen. 4) Familie des Copaivabalsamöls: Harzöle, stets in Gesellschaft von Harzen, und zu diesen in bestimmter Beziehung, vorkommend. 5) Kampher und Kampheröl. Zweite Abtheilung: Oele, verschiedne, zum Theil noch nicht bekannte, Kohlenwasserstoffradikale enthaltend, meist ohne bestimmte Beziehung zu Harzen, stearoptenreich. 3) Oele der Umbellaten. 7) Oele der Labiaten. 8) Oele der Compositae. Dritte Abtheilung: Oele mit dem Radikale CH_2. 9) Familie des Rosenöls, eigentliche Blumenöle und Arome, von keiner Beziehung zu Harzen, eher zu Wachs. Anhang zur ersten Classe: 10) Noch unbestimmte ätherische Oele; 11) Sogenannte Kampherarten ohne entsprechendes Elaeopten. Zweite Classe: Negative Oele, mit Alkalien zum Theil verbindbar, von weniger einfacher Constitution: 12) Nelkenöl

und Baldrianöl; 13) Zimmtöl, Oele der eigentlichen Balsame; 14) Spiräaöl. Dritte Classe: Oele, welche in den Pflanzen nicht fertig gebildet sind, sondern erst durch gewisse Einwirkungen entstehen; 15) Blausäurehaltige Oele; 16) Scharfe Oele, Senföl u. s. w; 17) Fuselöle und Fermentöle *). Bei vielen Oelen, deren Stellung noch sehr ungewiss ist, folgen wir der Analogie. Im Verlaufe der Darstellung wird sich die Natürlichkeit der aufgestellten Gruppen hoffentlich herausstellen. Ehe wir in dessen zur speciellen Aufzählung übergehen, wird noch einiges Allgemeine über Darstellung und Vorkommen der ätherischen Oele vorauszuschicken sein.

Das Vorkommen der ätherischen Oele im Pflanzenreiche ist sehr ausgebreitet, und erstreckt sich im Allgemeinen auf alle riechenden Theile; in manchen Pflanzen enthalten daher alle Theile ätherisches Oel, welches dann auch durch die ganze Pflanze dasselbe ist, in andern sind nur gewisse Theile damit versehen. Man findet es hier in den Gefässen des Holzes und der Rinde, dort unter der Oberhaut der grünen Theile und Fruchtschalen in besonderen kleinen Schläuchen. Bei den Umbellaten ist es in besondere Gefässe der äussern Samenhaut eingeschlossen, in den Samen der Pfefferarten u. s. w. scheint es durch die ganze Substanz der Samenhülle verbreitet zu sein. Endlich scheint es bei vielen Pflanzen gar keine solchen besonderen Ablagerungspunkte zu haben, sondern aus den Poren der Kelche und Blumenkronen fortwährend ausgehaucht zu werden; hieher gehören namentlich die feinen Oele der Labiaten, der Compositae und die eigentlichen Riechstoffe der Blumen. Bei diesen ist gar keine bestimmte Beziehung zu Harzen bekannt; jene dagegen, namentlich die Oele der Rinden und des Holzes stehen in der bestimmtesten Relation mit gewissen Harzen. Es scheint daher, und diese Meinung wird bei Durchlesung der folgenden Capitel über Balsame und Harze noch mehr Annehmlichkeit gewinnen, als ob diese ätherischen Oele gewissermassen die Grundlage der Harze bildeten. Weniger lässt sich über die physiologische Bedeutung der ätherischen Oele der Samen und Fruchthüllen — welche besondere Schläuche haben — und über die der eigentlichen Riechöle sagen. Jene wirken vorzugsweise auf den Geschmack der betreffenden Pflanzentheile, diese nur auf den Geruch. Die Boerhaave'sche Ansicht, dass allen Oelen der Geruch nicht an sich zukomme, sondern dass sie nur

*) Die Brenzöle, eine grosse Classe öliger Produkte von im Allgemeinen sehr einfacher Zusammensetzung, welchen sich das Steinöl mit seinen Genossen anschliesst, sind zwar den ätherischen Oelen in vielen Rücksichten ganz ähnlich, aber bieten in ihrer Zusammensetzung ganz andere Beziehungen dar. Wir handeln sie daher bei den Produkten der zerstörenden Destillation ab.

Anm. des Uebers.

die Träger eines nicht isolirbaren Riechstoffes seien, ist zwar jetzt ganz verlassen, indessen wird sich bei Abhandlung der Arome und in dem Abschnitte über Fermentöle, Bouquet des Weines u. s. w. Manches darbieten, was ein gänzliches Aufgeben dieser Ansicht nicht rathsam macht *). — Alle diese Oele sind, so viel wir wissen, in den betreffenden Pflanzentheilen fertig gebildet. Die Beobachtungen über das Vorkommen der Harze und Balsame zeigen, dass sie noch in der Pflanze selbst, oder gleich nach ihrem freiwilligen Ausfliessen oft schon weitere Veränderungen erleiden, unter deren Resultaten die Balsame am interessantesten sind. Ob die Oele in der Pflanze selbst schon bestimmt in Stearopten und Eläopten geschieden sind u. s. w. wissen wir nicht, lässt sich auch bei der Verschiedenartigkeit des Verhältnisses der Stearoptene zu den Oelen gewiss nicht allgemein beantworten. — Die Menge des ätherischen Oeles ist in den verschiedenen Pflanzen sehr verschieden, allemal aber unter den Verhältnissen und zu der Zeit am grössten, wo der betreffende Pflanzentheil auf der Höhe der Entwicklung steht. — Ganz verschieden von diesen Oelen sind die Oele der drei letzten von uns aufgestellten Familien. Sie kommen nämlich nicht fertig gebildet in den Pflanzen vor, sondern entwickeln sich erst während der Destillation mit Wasser (oder, wie die Fuselöle, bei der Gährung) aus den gegebnen Grundlagen auf die später zu erörternde Weise. Indessen ist allerdings keine Bürgschaft gegeben, dass diess nicht bei manchen der früher erwähnten Oele, deren Präexistenz nicht durch Geschmack, Geruch und unmittelbare Ausziehbarkeit mit Aether oder Alkohol direct erwiesen ist, ebenfalls der Fall sein könne. Die Bildungsprocesse dieser Oele gehören zu den interessantesten der organischen Chemie, sind aber leider noch nicht durchgängig bekannt.

Die Darstellung der ätherischen Oele geschieht allgemein durch Destillation der Pflanzentheile mit Wasser. Bei einigen Pflanzentheilen, wo das Oel in sehr oberflächlichen Bälgen liegt und kein fettes Oel zugleich vorhanden ist, z. B. Citronenschalen, genügt das Auspressen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von fettem Oele wird man aber so ein Gemenge beider erhalten (wie z. B. Macisöl, Muskatbalsam u. s. w.). Für mehrere sehr feine Arome bedient man sich, wo es sich nur um Benutzung als Riechmittel handelt, der fetten Oele als Vehikel, und schichtet wohl auch, wie z. B. beim Rosenöl, die Blumenblätter nur mit ölgetränkter Baumwolle. Will man das Arom isoliren, so ist in diesen, für die Destillation nicht geeigneten Fällen

*) Dagegen ist die Robiquet'sche, durch missverstandne Beobachtungen am Tabak (mit Nicotianin) entstandene Ansicht, dass Ammoniak das eigentliche Vehikel aller Riechstoffe sei, als völlig ungegründet zu verwerfen Anm. des Uebers.

Aether, und zwar am besten nach der Verdrängungsmethode, anzuwenden. Sonst aber sind weder Aether, noch Alkohol geeignet zu Darstellung der ätherischen Oele, da sie Fette und Harze mit ausziehen, also bei Anwesenheit solcher Stoffe Gemenge produciren. Solche Gemenge sind z. B. das Farrenkrautöl (*ol. filicis*), das Laurin, Cubebin u. s. w., wahrscheinlich auch viele der sogenannten Weichharze. Diese Gemenge nähern sich sehr den Balsamen, nur dass letztere freiwillig ausfliessen. Wir werden ihrer, da sie meist medicinisch nicht unwichtig sind, an den geeigneten Orten gedenken. — Zu Destillation der ätherischen Oele, welche an vielen Orten sehr im Grossen betrieben wird, wendet man nach Umständen die getrockneten oder die frischen Pflanzentheile an. Die Destillation geschieht in mehr hohen, als weiten Blasen und mit solchen Mengen Wasser, dass sich das ganze ätherische Oel nicht darin auflösen kann, doch aber auch ein Anbrennen des Rückstands nicht zu befürchten ist. Bei manchen Pflanzen gelingt es erst nach wiederholter Destillation über neue Mengen frischer Pflanzen, ein Destillat von solcher Concentration zu erhalten, dass sich das Oel beim Erkalten abscheidet. Verlust ist allemal da, weil man dem Wasser nicht alles Oel entziehen kann, doch lässt sich durch sehr gute Abkühlung, durch Sättigung des Destillats mit Kochsalz (nach Mialhe) derselbe sehr vermindern. Die Dampfdestillation erweist sich übrigens auch hier in vielen Fällen sehr zweckmässig. Das aus dem Destillate abgeschiedne und entweder oben schwimmende oder am Boden liegende Oel wird nun mittelst Scheidehebern, Scheidetrichtern vom Wasser getrennt, oder auch dieses Geschäft gleich durch sogenannte Oelsammler (z. B. von Brandes) verrichtet. Bei der grossen Verschiedenheit der ätherischen Oele in ihren Eigenschaften, bei der verschiedenen Hartnäckigkeit, mit der sie von verschiedenen Pflanzenstoffen zurückgehalten werden, bei ihrer verschiedenen Löslichkeit im Wasser würde es nicht möglich sein, hier die praktischen Regeln für Darstellung der ätherischen Oele weiter zu verfolgen, um so mehr, da bei Wahl der Apparate u. s. w. viel auf die Individualität des Darstellers ankommt. — Ganz besondere Modificationen müssen indessen die oben angegebenen allgemeinen Regeln bei Darstellung jener Oele erfahren, welche sich erst bei der Destillation bilden. Von diesen am geeigneten Orte mehr. Chemisch rein erhält man die ätherischen Oele dann durch Behandlung mit Chlorcalcium, in geeigneten Fällen auch durch Rectification, d. h. wiederholte Destillation bis auf einen gewissen Punkt. Viele ätherische Oele lassen sich aber, trotz ihrer Flüchtigkeit, nicht gut ohne alle Zersetzung rectificiren.]

I. Aetherische Oele mit einem einfachen Kohlenwasserstoffradikale.

a) Aetherische Oele, in denen C:H = 5:8 als Radikal angenommen werden kann.

[Die ätherischen Oele dieser Abtheilung kommen darin überein, dass sie sich aus einem Radikale, in welchem Kohlenstoff und Wasserstoff wie 5:8 sich verhalten, ableiten zu lassen scheinen und dass zwischen ihnen und einer grossen Anzahl von Harzen ein gewisser Zusammenhang nicht zu verkennen ist. Diese Harze lassen sich nämlich als Oxyde oder Hydrate desselben Radikals betrachten. Zugleich setzen die meisten dieser Oele unter gewissen Umständen feste krystallinische Substanzen ab, welche man oft als Stearoptene angesehen hat, welche aber eine gleiche Betrachtungsweise zulassen. Selbst der Kampher scheint nur ein Oxydationsprodukt des Kampheröls zu sein. Mehrere dieser kampherartigen Stoffe sind nun gewissen flüchtigen krystallisirbaren Harzen, z. B. dem Betulin, Elemiharz, Animeharz, Euphorbiin u. s. w. so ähnlich und in der Zusammensetzung analog, dass man beide vereinigen müsste — wenn sich nur die Grenze, bis zu welcher man solche Produkte noch unter den ätherischen Oelen abhandeln kann, oder wo die Harze angehen, sicher bestimmen liesse oder der Satz, dass die Harze aus den ätherischen Oelen entstehen, ganz allgemein erwiesen wäre. Einstweilen ist also in der Hauptsache nach dem Hergebrachten zu folgen.]

[1) Familie des Terpentinöls, Oele der Coniferen. Diese Oele enthalten keinen Sauerstoff, sondern blos Kohlenstoff und Wasserstoff in dem angegebenen Verhältnisse; sie sind hauptsächlich aus dem weichen Harze, welches von selbst aus den Nadelhölzern ausfliesst, dem sogenannten Terpentin, zu gewinnen, und zwar durch Destillation mit oder ohne Wasser. Der Terpentin ist ein Gemenge von Oel und mehrern Harzen, welche aus dem Terpentinöl entstanden zu sein scheinen und sich auch aus demselben herleiten lassen. Alle Arten des Terpentins — sämmtlich von verschiedenen Species der alten Gattung *Pinus* — haben analoge Constitution, man nennt daher auch das aus denselben gewonnene Oel im Allgemeinen Terpentinöl (*ol. terebinthinae, huile de térebenthine, turpentine oil*), sei es nun von *Pinus canadensis, larix, maritima, picea* oder von *Pinus sylvestris* und *abies*. Indessen kommt das bessere Terpentinöl nur von den ersteren Arten, namentlich von dem südfranzösischen und venetianischen Terpentin aus *P. maritima* und *larix*. Unser gewöhnliches Fichtenharz liefert eine schlechtere, an Harz und Brandöl reiche Sorte, das Kienöl (schwedischer Terpentinspiritus, *ol. pini*). Die ganzen Zweige und Zapfen der ungarischen *Pinus*

pumila liefern das Krummholzöl oder Templinöl (*ol. templinum*). Dem Terpentinöl ebenfalls analog, wenn nicht völlig gleich sind das Wachholderöl (*ol. juniperi, huile de génévrier, juniper berry oil*), aus den Wachholderbeeren, das Sadebaumöl (*ol. sabinae*), aus den Blättern des Sadebaums und das aus den Blättern der *Thuya occidentalis* gewonnene Oel. — Das ohne Wasser erhaltene Terpentinöl ist reicher an mit übergerissenem Harz. Ueberhaupt muss das käufliche Terpentinöl, da sich auch durch Einwirkung der Luft Harz bildet, für arzneilichen Gebrauch, und um die Eigenschaften des reinen Oels zu studiren, rectificirt werden. Man vermischt es zu diesem Ende mit seinem achtfachen Gewichte Wasser und destillirt, so lange das Oel noch farblos übergeht. Man muss aber das rectificirte Oel gut aufbewahren und nicht in zu grossen Mengen bereiten, da es sich sonst immer wieder verharzt. Auch erhält man bei jeder Destillation des Oels immer wieder einen kleinen Harzrückstand. Da das Terpentinöl in wasserhaltigem Alkohol sehr schwer löslich ist, kann man es auch durch wiederholte Waschung mit Alkohol von 0,83 Harz und der stets anwesenden freien Säure reinigen. Diese Säure soll nach Lecanu und Serbat Bernsteinsäure (?) sein.]

Reines Terpentinöl ist wasserhell, dünnflüssig, von eigenthümlichem, unangenehmem, bei den verschiedenen Pinusarten nicht vollkommen gleichem Geruche (welcher bei der Behandlung mit Weingeist grösstentheils verschwindet, aber bald wiederkommt), einem specifischen Gewichte von 0,86 — 0,87. Es kocht bei + 156,8° und verflüchtigt sich, wenn es harzfrei ist, bei abgehaltner Luft vollständig und unverändert; des Dampfes spec. Gew. ist = 4,764. Bei — 27° setzt es Krystalle ab, welche schwerer als Wasser sind und bei — 7° schmelzen *). Beim Erhitzen an der Luft ohne Wasser bildet sich Harz und Essigsäure, Wasser, Brandsäure und ein widerlich riechendes Oel, gehen neben unzersetztem Terpentinöl und Terpentinölstearopten über. Letzteres ist in der Essigsäure des Destillats aufgelöst und wird durch Abkühlung ausgeschieden, es kommt mit jenem überein, welches sich bei — 27° absetzt und welches man auch durch Erwärmung von Terpentinöl auf 50° als krystallinisches Sublimat erhält. — Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Terpentinöl an Luft und Licht unter Sauerstoffabsorption gelb und harzig. — In Wasser löst es sich wenig, in Alkohol und Aether (absolutem) in jedem Verhältnisse; wässeriger Weingeist wirkt weniger auflösend, erlangt aber schon durch eine geringe Menge die Fähigkeit sehr hell zu brennen — denn das Terpentinöl selbst und seine Dämpfe brennen mit sehr weisser und heller, aber russender Flamme. — In Terpentinöl lösen sich alle Fette, Harze, Kampher, Caoutschouc, Wachs, Schwefel u. s. w.

*) Thomson nennt sie fälschlich Stearin. Anm. d. Uebers.

Jod wird von Terpentinöl sogar aus dem Jodkalium ausgezogen und die Verbindung, in welcher sich das Jod durch Reagentien nicht nachweisen lässt, giebt durch Destillation erst reines, dann dunkles, sehr jodhaltiges Oel. Chlor wird von Terpentinöl heftig absorbirt; das Oel wird dabei dunkelgelb und dicker. Essigsaures Kupferoxyd und Quecksilberoxydsalze werden von Terpentinöl in der Wärme reducirt; auch Quecksilberoxyd bewirkt allmälige Verharzung des Oeles. Aetzkali und Aetznatron geben mit Terpentinöl allmählig gelbe, consistente Massen (*sapo Starkeyanus*), Verbindungen des verharzten Oeles mit dem Alkali. Schwefelsäure löst das Terpentinöl auf und giebt damit in der Kälte ein nach Erdbeeren riechendes Oel. Salzsäuregas wird von Terpentinöl absorbirt und verbindet sich damit zu dem von Kind entdeckten sogenannten künstlichen Kampher.

Was die Constitution des Oeles anlangt, so ist, nachdem gezeigt worden war, dass der von Oppermann gefundene Sauerstoff von einem Wassergehalte herrühre, durch allseitige Uebereinstimmung der verschiedensten, auch mit verschiedenen Terpentinölsorten angestellten Analysen, dargethan, dass das Oel bestehe aus 88,5 C und 11,5 H = $C_5 H_8$ — oder nach der salzsauren Verbindung zu schliessen $C_{20} H_{32}$; nach dem Hydrat zu schliessen $C_{10} H_{16}$. — Mehrere Versuche sind angestellt worden, um zu zeigen, dass das Terpentinöl ein Gemenge verschiedener Oele sei. Das von Unverdorben zu Ende der Destillation des Oeles erhaltene farblose, leichte, sehr geschwind verharzende Oel ist wohl ein Produkt. Eben so wenig kann das eben erwähnte Stearopten, der sogenannte Terpentinkampher, als in frischem Oele fertig vorhanden angesehen werden. Dieses Stearopten bildet farblose, strahlige gruppirte Prismen, ist geschmack- und geruchlos, neutral, schwerer als Wasser, bei 150° schmelzbar und gleich darauf sublimirbar, in 200 Theilen kaltem, 22 Theilen kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und warmen Oelen löslich. Schwefelsäure giebt damit unter Entwicklung balsamischen Geruchs eine durch Wasser fällbare Lösung, auch Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure wirken auflösend. Alkalien zeigen keine Einwirkung. Blanchet und Sell fanden in diesem Körper 70,9 C, 12,0 H, 17,1 O = $C_{10} H_{20} O_2$; Dumas und Peligot dagegen 63,8 C, 11,4 H, 24,8 O = $C_{10} H_{22} O_3$. Beide Formeln differiren nur um ein Atom Wasser und lassen den Körper als Terpentinölhydrat erscheinen; es giebt vielleicht verschiedne Hydrate. Eben so gut könnte man den Stoff jedoch als das Hydrat eines durch Umwandlung des Terpentinöls entstandnen organischen Oxyds $C_{10} H_{18} O$ betrachten. Ganz gleich zusammengesetzte Stearoptene erhielten Dumas und Peligot aus Basilicumöl und Cardamomöl, doch ist die Identität noch zu erweisen. Wenn das Terpentinöl Salzsäuregas absorbirt, wovon es bei künstlicher Erkältung ungefähr $\frac{1}{4}$ seines Gewichts aufnimmt, so erhält man eine weiche krystallinische Masse, welche sich in

eine rauchende, farblose (oder bräunliche) Flüssigkeit und in Krystalle trennen lässt. Beide Antheile stehen nicht immer in gleichem Mengenverhältnisse, aber sind gleich zusammengesetzt. Sie geben an Wasser die Säure nicht ab, lassen sich aber durch Basen zersetzen. Der flüssige Antheil ist leichter als Wasser, verwandelt sich auch durch Salzsäureüberschuss nicht in krystallinische Substanz, ist ohne Rückstand mit grünlicher Flamme verbrennlich, giebt bei Destillation erst Salzsäureüberschuss, dann ein Destillat von unveränderter Verbindung (welchem sich durch kohlensaures Natron der Salzsäureüberschuss entziehen lässt) und lässt einen pechartigen Rückstand; sie ist in Alkohol und Aether löslich; durch Destillation mit Kalk liefert sie ein flüssiges Destillat, welches man durch Rectification über Kalium von Salzsäure befreien kann. Dasselbe ist farblos, kocht bei 134° und hat ein spec. Gewicht = 0,86. Blanchet und Sell nennen es Peucyl. — Der feste Antheil, der eigentliche künstliche Kampher, lässt sich durch Waschen mit kohlens. Natron und Wasser, vorsichtige Sublimation mit Kreide oder Kalkhydrat und Umkrystallisiren reinigen, ist farblos, krystallinisch, leichter als Wasser, zähe, von schwachem Kamphergeruch und aromatischem Geschmack, neutral, in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether besser löslich, schmilzt über 100°, lässt sich nicht ohne theilweise Zersetzung sublimiren, namentlich giebt er mit Kreide und Bolus ein farbloses Oel und eine braune, saure wässerige Flüssigkeit; in glühenden Röhren zerfällt er in Salzsäure und brennbare Dämpfe; er ist brennbar, wie der flüssige Antheil. Durch Salpetersäure wird er zerstört, bei Verdünnung gar nicht verändert, Alkalien lösen ihn nicht auf. Er besteht nach Blanchet und Sell aus 70,2 C_4 10,0 H, 19,5 O = $C_{20} H_{32} + H_2 O_2$. — Durch Destillation mit ungelöschtem Kalk oder wiederholte Destillation der alkoholischen Lösung über Kalkerdehydrat zerfällt auch dieser Körper und liefert ein dickliches, schwach riechendes Oel, welches bei + 10° (nach Blanchet und Sell noch nicht bei 0°) erstarrt, bei + 145° kocht, ein spec. Gew. = 0,87 hat, von Chlor frei nicht auf Kalium wirkt, sich in Alkohol, Aether und Schwefelsäure löst, von Salpetersäure und Aetzkali nicht verändert wird, mit Salzsäure wieder künstlichen Kampher giebt. Es ist Dadyl genannt und wiederholt mit dem Terpentinöl gleich zusammengesetzt gefunden worden. Es soll auch nach Dumas durch Rectification über Antimonkalium ganz die Eigenschaften des Terpentinöls annehmen. Diese letztere Beobachtung scheint gerade dafür zu sprechen, dass Dadyl und Peucyl nur isomerische, durch die Einwirkung der Salzsäure erzeugte Modificationen, unter gewissen Verhältnissen vielleicht in wahres Terpentinöl zurückzubilden, aber noch nicht als solche in dem Terpentinöl, von dessen Eigenschaften sie beide abweichen, vorhanden sind — wie Blanchet und Sell annehmen. Es kann daher auch aus ihrer Analyse das Atomgewicht des Terpentinöls ($C_{20} H_{32}$)

noch nicht als definitiv bestimmt angesehen werden. — [Laurent nennt das Dadyl mit Dumas Camphène *) und giebt an, dass Chlorgas im Anfange von demselben absorbirt werde, ohne dass sich Salzsäure entwickelt. Er erhielt dabei eine aus 58,0 C, 7,5 H, 34,5 Cl bestehende Verbindung, welche er als $5(C_{20}H_{30}Cl_2 + H_2Cl_2) + (C_{20}H_{28}Cl_4 + H_2Cl_2)$ d h. als ein Gemenge zweier Verbindungen betrachtet, welche beide aus Salzsäure und aus einem Körper bestehen, welcher durch Substitution aus dem Kampher entstanden ist. Behandelt man dieses Gemenge mit Kali, so wird die Salzsäure gebunden, und man erhält ein Oel, welches aus 69,2 C, 8,6 H, 22,2 Cl besteht und von L. als $5(C_{20}H_{30}Cl_2) + C_{20}H_{28}Cl_4$ angesehen wird. Den Körper $C_{20}H_{30}Cl_2$ nennt L. Chlorcamphenas, den Körper $C_{20}H_{28}Cl_4$ Chlorcamphenes. Diess Alles bedarf noch sehr der Bestätigung.

Wenn man nach Hare Terpentinöl mit Alkohol und Schwefelsäure (oder auch mit dem Rückstande der Aetherbereitung) destillirt, erhält man ein gelbes Oel, aus welchem sich durch Erwärmung Aether und durch Ammoniak schweflige Säure entfernen lässt. Der Rückstand riecht und schmeckt anders als Terpentinöl, wirkt nicht auf Kalium und enthält etwas Schwefelsäure.

Versuche von Mueller und Brandes über das Verhalten des Terpentinöls zu Bleioxyd haben gezeigt, dass rectificirtes Terpentinöl sich weder mit Bleiglätte, noch Bleizucker und Bleiessig verändert. Dagegen nimmt das käufliche Oel mit Bleiessig (aber nur mit diesem) eine rothgelbe Färbung an und nimmt Bleioxyd auf, welches zum Theil gelöst bleibt, zum Theil in unlöslicher Verbindung niederfällt. Lässt man rectificirtes Terpentinöl längere Zeit an der Luft stehen, so dass sich Harz bildet, so wirkt es dann auch auf Bleiessig. Aber schon blosses Aufkochen des Oels hebt die Wirkung auf. Letztere scheint daher sowohl von einem Harzgehalte, als von absorbirtem, noch ungebunden im Oele vorhandenen Sauerstoff abzuhängen.

Man sieht, dass noch Vieles zu erörtern bleibt, wenn Sicherheit über die wahre Constitution des Terpentinöls herrschen soll]

Das Wachholderöl, welches in kleinen Schläuchen unter der Oberhaut der Wachholderbeeren liegt, wird erhalten durch Destillation der zerquetschten Beere mit Wasser, namentlich mit kochsalzhaltigem. Es ist gelblich (oder grünlich), farblos, von Wachholdergeruch und Geschmack, leichter als Wasser, wenig in Wasser und Alkohol löslich. — Durch Rectification lässt es sich zerlegen in ein flüchtigeres, durch Destillation über Kalk und Behandlung mit Chlorcalcium zu reinigendes, bei 155° kochendes Oel, welches sich ausserordentlich schnell und leicht verharzt und beim

*) Der künstliche Kampher ist dann salzsaures Camphen.
Anm. des Uebers.

wird. Das Citronenöl verharzt sich nicht so schnell, als Terpentinöl. — Das Citronenöl hat nach übereinstimmenden Analysen von Dumas, Blanchet und Sell ganz die Zusammensetzung des Terpentinöls, aber wahrscheinlich eine andere Atomzahl. Es verhält sich auch in allen andern Beziehungen dem Terpentinöl sehr analog, namentlich, was das Verhalten zu Salzsäure betrifft. Salzsäuregas wird nämlich ebenfalls von Citronenöl absorbirt und dabei eine krystallinische Masse gebildet, welche sich durch Pressen mit Fliesspapier in zwei Theile scheiden lässt. Der flüssige Theil ist gelb, rauchend, riecht nach Thymian. Der feste, dessen Quantität variirt und namentlich beim destillirten Oele weniger beträgt (auch dann stärker gefärbt und von Nebenprodukten begleitet ist), krystallisirt durch Sublimation und aus Alkohol in vierseitigen Prismen, riecht schwach nach Thymian, ist schwerer als Wasser, schwer brennbar, an der Luft unveränderlich, schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählig sublimirend, schmilzt bei 41°, kocht bei 160° und destillirt dann unverändert über, während bei lange dauernder Erwärmung auf nur 60° ein Theil unter Bildung sauren Oeles zersetzt wird. Dieser künstliche Citronenölkampher löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether, wird von Schwefelsäure unter Salzsäureentwicklung gelöst — die Lösung wird durch Wasser milchig und setzt ein verändertes grüngelbes Oel ab; wird von rauchender Salpetersäure wenig, von Salzsäure gar nicht angegriffen. Er besteht aus 57,8 C, 8,8 H, 33,4 O, $= C_{10} H_{18} Cl_2$ oder $C_{10} H_{16} + H_2 Cl_2$, enthält also doppelt so viel Salzsäure, als die entsprechende Terpentinölverbindung. Durch Destillation mit Aetzkali, oder wenn man seine Dämpfe über erhitzte wasserfreie Kalkerde leitet, wird er zersetzt und giebt ein Oel, welches, über Kalium oder Antimonkalium rectificirt, ganz die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Citronenöls hat, bei 165° kocht, mit Salzsäuregas wieder künstlichen Kampher bildet. Blanchet und Sell nennen dieses Oel Citronyl und nehmen in der flüssigen Verbindung ein isomerisches Citryl an — ganz analog wie beim Terpentinöl. Dumas hat das Citronyl Citren genannt (und den künstlichen Kampher salzsaures Citren). Laurent will durch Behandlung des salzsauren Citrens mit Chlor unter Entwicklung von Salzsäuregas eine Flüssigkeit erhalten haben, welche aus 44,6 C, 6,0 H, 49,4 O bestand und von ihm als $9(C_{10} H_{14} Cl_2 + H_2 Cl_2) + C_{10} H_{16} + H_2 Cl_2$ d. h. als eine Verbindung von 1 Atom unzersetztem salzsaurem Citren mit 9 Atomen salzsaurem Chlorcitrenes betrachtet wird. Man vergleiche das oben beim Terpentinöl Erwähnte.

Das oben erwähnte sogenannte Stearopten erhielt Boissenot (der Entdecker des Terpentinölhydrats) aus altem Citronenöl, indem er dasselbe entweder mit wenig Wasser kochte und den Auszug nach vorgängiger Sättigung der Essigsäure erkalten liess, oder indem er das Oel in Alkohol löste,

die Lösung durch Wasser fällte und die klare Lösung bei 36 — 40° verdunstete. Die Substanz krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt bei 43 — 45°, ist unverändert sublimirbar, in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, neutral. In Schwefelsäure löst sie sich unter angenehmem Geruch zu einer rothen Lösung, welche durch Wasserzusatz ein weisses schwer schmelzbares Harz fallen lässt. Kalte Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure wirken nur auflösend; Alkalien nicht anders als Wasser. Es verbindet sich nicht mit Salzsäure; seine Zusammensetzung ist von MULDER untersucht, welcher 55,6 C, 9,2 H, 35,2 O fand und daraus die einfache Formel $C_2 H_4 O$ ableitet; da diese Formel aber keine Controle hat, so lässt sich aus ihr kein grosser Schluss machen. Man könnte auch $C_{10} H_{16} O_3 + 2 H_2 O$ sagen, was sich vom Citronenöl durch Oxydation und Hydratbildung ableiten lässt. Doch bedarf das Verhältniss noch näherer Erörterung.]

[Das Bergamottöl, von den Schalen der Bergamotte herrührend, ist gelblich, klar, dünnflüssig, erstarrt wenig unter 0°, ist leichter als Wasser, wird von Schwefelsäure verharzt und giebt dann durch Destillation zwei von Bergamottöl verschiedene Oele. BOISSENOT erhielt auch aus diesem Oele ein Stearopten. Dasselbe bildet nach MULDER dünne weisse Krystallblättchen, ist geruchlos, bei 206,5° schmelzbar, sublimirbar, verbindet sich nicht mit Ammoniak, Salzsäure oder Bleioxyd. Besteht aus 67 0 C, 3,9 H, 29,1 O = $C_3 H_2 O$. Es gilt hier Aehnliches wie oben. Jedenfalls unterscheiden sich diese beiden Stearoptene wesentlich vom Terpentinölhydrat. — Ebenfalls dem Citronenöl ähnlich, aber auch noch nicht analysirt sind folgende:

Apfelsinenöl (von *Citrus aurantium* und *sinensis*); Pomeranzenschalenöl, bei 206° kochend; Limettenöl (von *Citrus limetta*). Sämmtlich gelblich, dünnflüssig, leichter als Wasser und von dem Geruch der entsprechenden Pflanzentheile *)].

*) Die Oele dieser Abtheilung haben wegen ihres hohen Preises nur Anwendung in der Medicin, als Parfümerien und in der Liqueurfabrikation. Sie kommen zu uns durch den Handel aus Südeuropa. Im Allgemeinen sind sie besser, wenn sie durch Pressen bereitet, als wenn sie destillirt sind. Für medicinischen Gebrauch rectificirt man sie dann. Das Citronenöl ist das billigste und kann höchstens mit Terpentinöl verfälscht sein, was durch den Geruch erkannt werden muss. Zugemischter Alkohol wird sich durch Dünnflüssigkeit, Milchigwerden beim Schütteln mit Wasser, fettes Oel durch die Permanenz des auf Papier erzeugten durchsichtigen Fleckes erkennen lassen. Alles das ist aber bei sehr kleinen Mengen schwer zu ermitteln. Oefter kommen wohl diese Verfälschungen bei den theuerern Oelen vor — namentlich

[3) Familie des Pfefferöles; Oele der Gewürzpflanzen. Wir vereinigen hier alle die feurigen Oele der meisten exotischen Gewürze, welche weder einen deutlichen negativen Bestandtheil enthalten, noch zu gewissen Harzen in bestimmter Beziehung stehen. Nur vom Pfefferöl und Cajeputöl ist es bis jetzt bekannt, dass sie Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse 5:8 enthalten, und es ist die grosse Frage, ob sich für die übrigen ähnliche Resultate finden werden. Die aufgestellte Familie macht daher nicht auf chemische Begründung Anspruch. Nur bei einigen der hier aufgeführten Oele hat man Stearoptene beobachtet, dagegen haben sie eine gewisse Neigung zur Verharzung und Bildung fester Produkte, wodurch sich weiche, balsamartige Mischungen bilden. Als solche dürften das sogenannte Cubebin und das Laurin (wohl auch Capsicin) zu betrachten sein — während das Verhältniss, in welchem das Piperin zu dem entsprechenden ätherischen Oele stehe, noch zu erörtern ist.]

Das Pfefferöl (*huile de poivre*, *oil of pepper*), aus dem schwarzen Pfeffer, ist leichter als Wasser, von starkem Pfeffergeruch, frisch bereitet farblos; von Dumas analysirt, welcher darin 87,9 C, 11,7 H fand, wonach es sauerstofffrei ist, und mit dem Terpentinöl in der Zusammensetzung übereinkommt; sonst nicht weiter untersucht

[Cubebenöl (*huile de cubebes*, *oil of cubeb pepper*), von *Piper cubeba*, dem vorigen sehr ähnlich. Es setzt gewöhlich bald ein krystallinisches Stearopten ab. Dieses schmeckt schwach kampherartig und kühlend, ist leichter als Wasser, bei 68° schmelzbar, sublimirbar, bei 150—155° kochend und dann sich theilweise zersetzend. Es geht mit Wasser wenig über. Es löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether und Oelen. Chlor wird absorbirt, wobei erst Schmelzung, dann wieder Verdickung eintritt. Concentrirte Säuren wirken zersetzend, Aetzkalilauge nur etwas auflösend. Blanchet und Sell fanden in diesem Stearopten 81,8 C, 11,5 H, 6,7 O = C_{16} H_{20} O; es ist also wahrscheinlich ein Produkt des ursprünglichen Oeles. Die

---

aber wird Citronenöl selbst zur Verfälschung der feineren und theueren Oele dieser und anderer Familien (z. B. des Chamillenöls) angewendet. Dergleichen Verfälschungen sind sehr schwer zu erkennen. — Bei uns sind officinell *Oleum de cedro rectificatum*, *Oleum bergamottae*, *Oleum corticum aurantiorum*. Man wendet sie sehr häufig in Form der *Elaeosaccharа* an, d. h. mit so viel Zucker abgerieben, dass ein trocknes Pulver entsteht. Durch solches Abreiben wird auch die Auflöslichkeit der ätherischen Oele befördert. — Als Zusatz zu Salben, Haurölen u. s. w. ist namentlich Bergamottöl beliebt. — Ueber Citronen- und Pomeranzenschalen destillirt man Branntwein und erhält so eine Lösung der ätherischen Oele in Branntwein, welche als Getränk beliebt ist. — Destillirte Wässer werden sonst mit keiner der hieher gehörigen Stoffe dargestellt.

Formel $C_{15}H_{26}O$, welche eine Ableitung von einem Radikale $C_{15}H_{24}$ gestattet, würde auch mit der Analyse so ziemlich übereinstimmen. — Man vergleiche nun hierzu das S. 258 über Cubebin Gesagte. Stenr's Cubebin scheint ein unreines Cubebenölstearopten zu sein.

Lorbeeröl. Es ist schon erwähnt worden, dass die Beeren von *Laurus nobilis* ein fettes Oel enthalten, welches immer mehr oder weniger ätherisches Oel enthält. Durch Destillation mit Wasser geben sie ein farbloses, scharf und bitter schmeckendes, nach Lorbeeren riechendes, bei gewöhnlicher Temperatur butterartiges, unter + 12° sogar festes, über 30° flüssiges Oel. Es scheint sich leicht zu verharzen. — Bonastre erhielt wenigstens aus dem vom Lorbeeröl und Laurin getrennten Auszuge der Beeren durch Abdampfen ein klebriges, bitter und scharf schmeckendes Harz. — Zieht man die Beeren mit kochendem Alkohol aus und destillirt den Alkohol ab, so erhält man beim Abkühlen des Rückstandes gelbe nadelförmige Krystalle von Laurin. Sie schmecken und riechen wie Lorbeeröl, sind in Wasser nicht, in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol und Aether leicht löslich, in der Wärme ohne Rückstand (auch unverändert?) flüchtig. Man weiss noch nicht, ob dieser stearoptenartige Körper in einem bestimmten Verhältnisse zum ätherischen Oele steht.

Die den Lorbeeren in der Zusammensetzung sehr ähnlichen Pichurimbohnen von *Laurus Pichurim* (*Ocotea puchury*) geben bei Destillation mit Wasser ebenfalls ein festes, flüchtiges, dem Lorbeeröl sehr ähnliches Oel von brennendem Geschmack, welches von kaltem Alkohol in ein leichter löslichen, stärker riechenden, flüssigen und einen schwerlöslichen, krystallinischen, fast geruchlosen festen Theil geschieden wird. Dieser feste Theil ist dem Laurin ähnlich.]

Sassafrasöl (*oil of sassafras*), aus dem Wurzelholze von *Laurus sassafras*. Farblos, an der Luft gelb oder roth werdend, von brennendem Geschmack und süsslichem Geruch; schwerer als Wasser. Es entzündet sich leicht mit rauchender Salpetersäure, von gewöhnlicher Salpetersäure wird es roth gefärbt (Hare nennt das dabei entstehende harzige Produkt Sassarubrin). Bonastre will daraus durch Wasser ein leichteres Oel ausgezogen haben — vielleicht nur zugesetztes Terpentinöl. Das Sassafrasöl setzt mit der Zeit ein deutlich prismatisch krystallisirtes Stearopten ab, dessen spec. Gew. = 1,245 ist. Es schmilzt schon in der Handwärme, ist ohne Rückstand flüchtig, wird von Schwefelsäure zersetzt, von Salpetersäure mit rother Farbe gelöst und verharzt, von anderen Säuren und Alkalien nicht gelöst.

Laurus Culilaban giebt ebenfalls ein farbloses, schweres, in Salpetersäure mit rother Farbe auflösliches ätherisches Oel.

Muskatöl (*oil of nutmegs, of mace*). Es ist schon erwähnt worden, dass die Muskatnüsse sowohl, als die sogenannten Muskatblüthen durch Aus-

pressen ein an ätherischem Oel reiches fettes Oel geben. Das ätherische Oel scheint beiden gemeinschaftlich zu sein. Durch Destillation mit Wasser erhalten ist es gelblich, dicklich, leichter als Wasser, von brennendem Geschmack. Durch Schütteln mit Wasser trennt es sich in ein leichtes und ein schweres Oel. Bei längerem Stehen setzt es ein krystallinisches Stearopten (Myristicin) ab, welches erst über 100° schmilzt, bei der Destillation sich z Th. zersetzt und dann unter anderm auch eine alkalisch reagirende, aber von Ammoniak freie, wässerige Flüssigkeit liefert Es ist in kochendem Wasser ziemlich gut, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Es soll sich mit Säuren verbinden. Die wässrige Lösung fällt Metallsalze nicht. Nach Mulder sublimirt das Stearopten aus *Ol. macis* bei 98°, schmilzt bei 130°, löst sich in Kalilauge, absorbirt Salzsäuregas, besteht aus 63,2 C, 10,6 H, 26,2 O $= C_{16} H_{32} O_3$. Das *Ol. macis* selbst besteht aus 82,4 C, 10,8 H, 6,8 O.

Cajeputöl (*Oleum cajeputi*, *huile de cajeput*, *oil of cajeput*), durch Destillation der Blätter von *Melaleuca Leucadendron* (nach Stickel auch anderer Species von *Melaleuca*) erhalten, dünnflüssig, grün, von durchdringendem unangenehmen Geruch, brennendem Geschmack, leichter als Wasser. Schon Leverkohn und neuerdings wieder Stickel haben unzweifelhaft nachgewiesen, dass die stark grüne Färbung des käuflichen Cajeputöls von Kupfergehalt (wahrscheinlich aus den angewendeten Gefässen) herrühre. Blassgrün ist aber auch ein kupferfreies Oel. Der Kupfergehalt lässt sich durch Reagentien leicht nachweisen; bei vorsichtiger Destillation gehen die ersten Antheile des Oels kupferfrei über; durch Kohle lässt sich der ganze Kupfergehalt entfernen. Ein von Blanchet und Sell untersuchtes kupferfreies Cajeputöl war hellgrün, bei +120° gelb; es hatte ein spec. Gew. = 0,927, kochte bei 170°, doch stieg die Temperatur auf 175° und es blieb bei der Destillation etwas Harz zurück. Das rectificirte Oel löst Jod ruhig auf, oxydirt Kalium, wird von Salpetersäure nicht verändert. Es besteht aus 78,0 C, 11,5 H, 10,5 O $= C_{10} H_{18} O$ ($C_{10} H_{16} + H_2 O$).

[Pimentöl (*Oleum pimentae*, *huile de piment*, *oil of jamaica pepper*) durch Destillation der Fruchtkapseln von *Myrtus pimenta*; gelblich, von Nelkenöl ähnlichem Geruche, schwerer als Wasser, wird von Salpetersäure geröthet, soll sich wie Nelkenöl mit Salzbasen verbinden, was aber noch zu untersuchen ist.

Auch die gewöhnliche Myrthe liefert ein angenehm riechendes Oel, welches Stearopten enthalten soll. Hieher gehören nun auch die gar nicht weiter untersuchten, daher auch nur namentlich anzuführenden Oele der Amomeen: Ingberöl (*huile de gingembre*, *oil of ginger*) gelb, Zittwerwurzelöl (*huile de zedoaire*, *oil of zedoary*) grünlichblau, Cardamomöl (*oil of cardamom*) gelb, Galgantöl (*oil of galanga*) u. s. f. von *Amomum zingiber*, *Kaempferia rotunda*, *Amomum cardamomum* und *Alpinia* (*Maranta*) *galanga*, das

Calmusöl (*huile d'acore, oil of sweet flag*), mehrere ihrem Ursprunge nach kaum bekannte Oele z. B. Guianaöl u. s. f., sämmtlich leichter als Wasser und von mehr oder weniger brennendem Geschmacke.*)]

[4) Familie des Copaivabalsamöls. Diese Familie, welche man die Familie der Harzöle nennen könnte, umfasst alle jene Oele, welche aus natürlich vorkommenden Harzen, deren Grundlage sie zu bilden scheinen (man vergleiche das früher hierüber Gesagte) und mit welchen sie noch gemengt sind, ausgezogen werden können. Sie schliessen sich dem Terpentinöl am nächsten an und das Copaivabalsamöl ist allerdings ganz wie das Terpentinöl zusammengesetzt. In der Regel werden diese, im Ganzen wenig untersuchten Oele gleich bei den betreffenden Harzen abgehandelt. Wir trennen davon ab die Oele jener eigentlichen Balsame, welche Zimmtsäure enthalten.

Copaivabalsamöl (*huile de copahu*). Der Copaivabalsam ist ein natürliches, flüssiges, aus mehreren Species von *Copaïfera* ausfliessendes Harz, welches sich in ätherisches Oel von der Zusammensetzung des Terpentinöls und in zwei Harze, von denen das eine höchst wahrscheinlich Oxydationsprodukt des Oeles ist, scheiden lässt. Hier nur von ersterem. Dasselbe lässt sich durch nur wiederholte Cohobation von Wasser mit dem Balsam vollständig ausziehen. Für sich ist es erst bei 245° flüchtig. Es lässt sich aber auch abscheiden, wenn man zu einem Gemische von gleichen Theilen Alkohol und Balsam $\frac{1}{4}$ Aetzkalilauge setzt. Es ist klar, fast ungefärbt, von scharfem Geschmack und dem Geruche des Balsams, löst sich leicht in Alkohol und Aether, ist leichter als Wasser, setzt bei 30° einige Krystalle ab, kocht bei 245° nach Blanchet und Sell, verändert Kalium nicht, löst Jod ruhig auf, wird von Salpetersäure verharzt, von rauchender Salpetersäure unter Verpuffung zerstört, von Schwefelsäure roth gefärbt. Es absorbirt Chlor und giebt damit einen erst gelben, dann blauen, zuletzt grünen, krystallinischen Körper. Salzsäuregas wird davon absorbirt; die krystallinische Masse, von

*) Die Oele dieser Abtheilung haben wegen ihres Preises keine andern technischen Anwendungen, als zu Parfümerien (selten), namentlich aber zu Verfertigung von abgezogenen Branntweinen und Liqueuren, wobei man in der Regel die Pflanzentheile selbst anwendet. Ueberhaupt beruhen alle Anwendungen der Gewürze hauptsächlich auf ihrem Gehalte an ätherischem Oele; auch die officinellen Formen der destillirten Wässer, aromatischen Essige u. s. w. sind wesentliche Auflösungen ätherischer Oele. Die Substanzen dieser Abtheilung werden mehr zu aromatischen Essigen, Weinen und Branntweinen verwendet, fast gar nicht zu aromatischen Wässern. Nur die *Aq. calami aromatici* macht eine Ausnahme. — Für sich officinell sind aus dieser Abtheilung nur Cajeputöl, welches durch Rectification und andere Mittel von Kupfergehalt befreit werden muss und das Calmusöl. Anm. des Uebers.

unzersetztem Oele durch Fliesspapier befreit, in Aether gelöst, durch Alkohol wieder gefällt, ist geruchlos, in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, leicht schmelzbar, kocht bei 185°, ist aber nicht sublimirbar. Von Schwefelsäure wird dieses sogenannte salzsaure Copaivyl in der Wärme unter Salzsäureentwicklung aufgelöst, von Salpetersäure in der Wärme zersetzt. Die alkoholische Lösung fällt aus Silbersalzen und Quecksilberoxydulsalzen Chormetalle. Durch Destillation mit Schwefelblei erhält man ein nach Knoblauch riechendes Oel. — Das reine Copaivabalsamöl besteht wie Terpentinöl aus 88,46 C, und 11,54 H. Die salzsaure Verbindung enthält 57,95 C, 8,73 H, 33,04 Cl = $C_{10} H_{16} + Cl_2 H_2$ — also ganz wie Citronenöl.

Meccabalsamöl, auf gleiche Weise aus dem Meccabalsam erhalten, ist farblos, von angenehmem Geruch und scharfem Geschmack, löst Jod ruhig auf, wird von Schwefelsäure und Salpetersäure verharzt, löst sich in Essigsäure, aber nicht in Alkalien; es ist nicht weiter untersucht.

Animeöl, Courbarilöl, aus dem Animeharze (von *Hymenaea Courbaril*), farblos, von starkem, angenehmem Geruch, brennendem Geschmack; ist leichter als Wasser, wird von Schwefelsäure dunkelorangegelb gefärbt.

Breaöl, aus dem Harze des *Arbol a Brea*, gelbgrünlich, durchsichtig, von durchdringendem Geruch, leichter als Wasser, wird von Salpetersäure geröthet.

Elemiöl, aus dem Elemiharze, farblos, schwerer als Wasser; wird von Salpetersäure schwach gelb.

Galbanöl, aus dem Galbanharze, farblos, durchsichtig, leichter als Wasser, von brennendem Geschmack, wird von Salpetersäure gelb verharzt von Schwefelsäure violet gefällt.

Hedwigiaöl, aus dem Harze der *Hedwigia balsamifera*, hellgelb, klar, leichter als Wasser, durch Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure roth werdend.

Sagapènöl, aus dem Harze der *Ferula persica*, gelblich, leichter als Wasser, etwas nach Stinkasant riechend, an der Luft sich verdickend, durch starke Säuren zersetzbar.

Stinkasantöl, aus der *Asa foetida*, wasserhell, von unerträglichem Geruche, mildem, später kratzendem Geschmacke, leichter als Wasser; löst sich in Schwefelsäure mit röthlichgelber Farbe, wird von Salpetersäure unter Bildung von Oxalsäure (?) zersetzt. Soll Schwefel enthalten, daher bei Verbrennung schweflige Säure entwickeln, Quecksilber und Kalium in Schwefelmetalle verwandeln.

Aehnliche Oele liefern auch die Myrrhe (ein farbloses, sehr angenehmes, an der Luft sich verdickendes, mit Säuren roth werdendes Oel), das Ammoniakgummi, der Weihrauch, das Olibanum, das Sandarakharz u. s. f.

Auch die Birkenrinde enthält ein weisses, dünnflüssiges, balsamisch riechendes, bei —10° erstarrendes Oel, welches das unter den Harzen zu erwähnende Betulin aufgelöst enthält. Wahrscheinlich gehört auch das in den Pappelknospen enthaltene ätherische Oel hieher.*)]

5) Kampheröl und Kampher. [Kampher ist ein fester, den Stearoptenen**) in seinem Verhalten sich ganz anschliessender Körper, welcher aus Japan und Sumatra zu uns kommt. Man ist über sein wahres Vorkommen lange ungewiss gewesen und namentlich darüber, ob er zu einem flüchtigen ätherischen Oele in gewisser Beziehung stehe. Man kann jetzt als gewiss annehmen, dass der japanische, in Kisten zu uns kommende Kampher durch langes Auskochen der Zweige von *Laurus Camphora* mit Wasser gewonnen wird, wobei er sich in dem mit Stroh gefüllten Helme des Apparats sublimirt. Der Sumatrakampher, Baros-Kampher, welcher in Tuppen (einer Art von Fässern) zu uns kommt, findet sich dagegen im Innern der Stämme von *Dryobalanops Camphora* in grössern oder kleinern Massen fertig gebildet vor. Beide Sorten bilden unrein weisse, krystallinische Körner; man reinigt (raffinirt) sie durch vorsichtige Sublimation in Glasgefässen mit etwas Kalk oder Kreide, wobei man die Vorlage nur so weit abkühlt, dass das Sublimat immer dem Schmelzpunkte nahe bleibt — weil man sonst keine Massen, sondern nur leichte Flocken erhält. Beide Kampherarten sind nach dem Raffiniren vollkommen identisch. Der Barroskampher wird indessen oft von einem öligen Stoffe begleitet, welcher auch beim Anschneiden solcher Kampherbäume ausfliesst, die doch keinen festen Kampher enthalten. Dieses Kampheröl, welches demnach offenbar erst die Bildung des Kamphers vermittelt, kommt selten zu uns. Es enthält nach Martius viel Kampher aufgelöst, von dem es sich durch Rectification befreien lässt, und den es auch in der Kälte krystallinisch abscheidet. Es ist leichter als Wasser, gelblich, riecht und schmeckt stark nach Kampher, löst Oele und Caoutchouc vollständig, schwerer Phosphor, Schwefel und Harze (auch Bernstein) auf; erhitzt sich mit Jod nicht, dagegen mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, welche rothe Lösungen damit liefern. Essigsäure wirkt blos auflösend; Alkalien bilden linimentartige Gemische, die sich vielleicht gut benutzen lassen. Chlor wird von reinem Kampheröl unter Entwicklung von Salzsäure und Rothfärbung absorbirt, zuletzt entsteht salzsaures Kampheröl. Letzteres bildet sich direct, wenn Kampheröl Salzsäuregas absorbirt. Es ist dicklich, wachsgelb, raucht an der Luft, ist etwas schwerer als Wasser, neutral, in Alkohol löslich, durch Erhitzung und Sal-

*) Die Oele dieser Abtheilung haben wenig oder gar keine Anwendung im reinen Zustande, sie bedingen aber die balsamischen Eigenschaften der sie enthaltenden Harze; wenigstens zum grössten Theil. A. d. U.

**) Welche man eben deswegen oft alle fälschliche Kampherarten nennt. Anm. des Uebers.

petersäure zersetzbar. Es besteht wahrscheinlich auch aus zwei Verbindungen. — Das rectificirte Kampheröl besteht aus 83,4 C, 11,3 H, 5,3 O = $C_{20} H_{32} O$.]

Der Kampher, wie er in den Handel kommt, ist weiss, fest, etwas zähe, und für sich schwer pulverisirbar, von eigenthümlichem Geruch und Geschmack, durch Sublimation und beim Erkalten seiner Lösungen in Octaedern (meist jedoch in federigen, flockigen Gruppirungen) krystallisirbar, von einem spec. Gew. = 0,9857 — 0,996. Er verändert sich nicht an der Luft, verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam; er schmilzt bei 175°, kocht bei 204° und sublimirt ohne Zersetzung. Dagegen wird er beim Erhitzen mit andern Substanzen leicht zersetzt, z. B. wenn man ihn mit Thonerde gemengt glüht, durch glühende Porzellanröhren leitet u. s. w. Man erhält dann ein Oel, welches nicht mehr nach Kampher riecht, saures Wasser, brennbares Gas. Kampherdampf über glühendes Eisen geleitet, liefert nach D'Arcet Naphthalin und ein gelbes, bei 140° kochendes Oel, von eigenthümlichem Geruche und bestehend aus C und H zu gleichen Atomen (wie Benzoin). Kampher brennt mit Flamme — es lässt sich mit ihm eine ähnliche Erscheinung erzeugen wie bei dem unter Alkohol zu erwähnenden Davy'schen Glühlämpchen. — Der Kampher löst sich in 1000 Th. Wasser, wird beim Kochen damit verändert, durch Kali (nicht andere Alkalien) ausgefällt; auf Wasser geräth der Kampher in die bekannte, von der Verdunstung abhängende rotirende Bewegung. Der Kampher löst sich leicht in weniger als seinem eigenen Gewicht Alkohol von 0,86 (Kampherspiritus); der Alkokol lässt sich ziemlich vom Kampher abdestilliren, die alkoholische Lösung wird durch Wasser gefällt. Aether und Oele, Schwefelkohlenstoff, lösen ihn leicht. Schwefel und Phosphor lassen sich mit Kali zusammenschmelzen; letzterer löst sich auch in Kampherspiritus, aber die Lösung trennt sich bald in zwei Schichten, von denen indess jede sowohl Kampher als Phosphor enthält. — [Gegen einige organische Substanzen verhält sich der Kampher ganz eigenthümlich; nämlich gegen die Harze und Gummiharze. Reibt man ihn nämlich im trocknen Zustande mit ebenfalls trocknen sogenannten Gummiharzen, Balsamen und Harzen zusammen, so erweicht er sich damit und man erhält zusammengebackne Massen, welche z. Th. an der Luft noch weicher werden. Dabei geht der Kamphergeruch z. Th. verloren, z. Th. bleibt er. Nur wenige Harze geben ein trocknes Pulver. Rey hat gefunden, dass bei ganz reinen Harzen und bei Gummi die Erweichung nie eintritt, aber bei allen Balsamen und sogenannten Gummiharzen (nur nicht bei Myrrhe, Gummigutt und Mastix); er glaubt daher den Grund der Erscheinung in der anwesenden Benzoësäure suchen zu können; es ist aber inzwischen gezeigt worden, dass die Balsame keine Benzoësäure enthalten und bei Terpentin, *Asa foetida*, Elemi u. s. w., welche die Erscheinung gerade stark zeigen, ist

nicht daran zu denken. Wahrscheinlich ist daher wohl der Gehalt an ätherischem Oele die Ursache. Doch soll man durch Mengung von reinem Harz mit Gummi und Benzoësäure (wahrscheinlich ölhaltiger sublimirter) die Erscheinung auch hervorrufen können.] Jod geht mit dem Kampher eine braune, weiche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Verbindung ein, welcher durch Terpentinöl das Jod entzogen werden kann. — In verdünnten Säuren löst sich der Kampher besser auf als in Wasser; concentrirte Säuren z. B. Essigsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure lösen in der Kälte viel Kampher zu einer öligen, theils farblosen, theils gefärbten Verbindung, aus welcher jedoch der Kampher durch Wasser unverändert gefällt wird. In der Wärme und bei längerer Einwirkung wird der Kampher von Salpetersäure übergeführt in Kamphersäure, welche S. 33. beschrieben worden ist. Concentrirte Schwefelsäure wirkt beim Erhitzen ebenfalls zersetzend, es bilden sich dabei nach Hatchett ein eigenthümliches ätherisches Oel, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, künstlicher Gerbstoff u. s. w. Salzsäuregas wird von Kampher lebhaft absorbirt; dadurch entsteht eine klare, farblose Flüssigkeit, welche aber schon durch Anziehung von Feuchtigkeit aus der Luft Kampher fahren lässt. Aehnlich schweflige Säure und Fluorwasserstoffgas. Baldriansäure giebt mit Kampher eine durch Wasser fällbare, aber unzersetzt destillirbare Verbindung. — Alkalien lösen Kampher nicht auf. [Kalk wirkt in der Rothglühhitze zersetzend auf den Kampherdampf. Dabei erhält man nach Fremy ein eigenthümlich riechendes Destillat, welches durch Destillation gereinigt wird und dann bei 75° kocht; dieses Oel, *Kamphrone* genannt*), besteht aus 85,9 C, 10,3 H, 3,8 O = $C_{20} H_{44} O$. Bei sehr starker Hitze scheint der Kalk nicht anders zu wirken, als eine glühende Eisenröhre d. h. man erhält Naphthalin, Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgas u. s. w.] Der Kampher ist öfters analysirt worden. Die neueren Analysen von Dumas, Blanchet und Sell stimmen darin überein, dass er aus 79,3 C, 10,4 H, 10,3 O bestehe = $C_{10} H_{16} O$ oder $C_{20} H_{32} O_2$. Das Atomgewicht ist nicht direct bestimmt; die Entstehung der *Kamphrone* sowohl, als der Kampfersäure lässt sich einfacher durch die erstere Formel erklären. Der Kampher ist sonach dem Lavendelölstearopten, dem Copaivaharze isomerisch**).]

---

*) Hier werde bemerkt, dass Laurent durch trockne Destillation der Kamphersäure mit Kalk ein dickes, bräunliches Oel erhielt, welches durch Rectification bei 170 — 180° ein leichtes, klares, nach Poley riechendes, flüchtiges Oel, Kamphoryl, erhielt, welches aus 80,0 C, 9,7 H, 10,3 O = $C_{10} H_{14} O$ besteht. Anm. des Uebers.

**) Es ist bereits oben erwähnt worden, dass es namentlich zwei Sorten von Kampher giebt, welche in den Handel kommen; nach der Raffination sind beide gleich und bilden 1 — 2 Pfund schwere, runde, meist in der Mitte durchbohrte Kuchen oder Brode von körnig-krystallinischer

b) Aetherische Oele, welche von dem Radikale $C_5 H_8$ nicht abgeleitet werden zu können scheinen.

[Diese Abtheilung der Oele, welche neuerdings vielfach analytisch bearbeitet worden ist, scheint in Hinsicht der Constitution wenig Uebereinstimmung darzubieten, was vielleicht davon herrührt, dass diese Oele Gemenge verschiedener sind. Im Petersilienöl ist neuerdings ein mit dem Terpentinöl übereinkommender Antheil nachgewiesen worden. Fast alle diese Oele setzen Stearoptene ab, sie verharzen sich weniger leicht, zeigen auch weniger bestimmte Beziehungen zu Harzen. Sie gehen im Allgemeinen leicht mit Wasser über und der grösste Theil der officinellen destillirten Wässer gehört dieser Abtheilung an; auch finden wir hier die meisten der als innerliche Heilmittel angewendeten Oele. In Hinsicht der Feinheit und Flüchtigkeit bilden sie den Uebergang zu den eigentlichen Blumenölen und Aromen der folgenden Abtheilung. Bei ihnen zeigt sich auch eine grosse botanische Uebereinstimmung, denn sie gehören alle nur drei botanischen Hauptfamilien an, den Umbellaten, den Labiaten und den Compositen.]

6) Oele der Umbellaten. Fast alle Doldengewächse enthalten in den Hüllen ihrer Samen ätherisches Oel.

[Petersilienöl (*huile de persil, oil of parsley*), aus den Samen (nicht der Wurzel, wie Thomson meint) des *Apium petroselinum*. Das Oel ist gelb-

---

Structur. Der Kampher hat eine bedeutende Anwendung in der Medicin und verträgt in chemischer Hinsicht so ziemlich alle Verbindungen; bei seiner Anwendung in Pulver- und Pillenform ist aber theils sein oben erwähntes Verhalten zu Harzen und Gummiharzen, theils der Umstand zu berücksichtigen, dass man ihn nicht wohl ohne Zusatz von etwas Weingeist pulvern kann. In wässerigen Flüssigkeiten kann man ihn nur durch Gummizusatz suspendirt erhalten. Die geistige Lösung (Kampherspiritus) wird durch Wasser gefällt. Als sehr vorzügliches Auflösungsmittel ist die Essigsäure zu empfehlen. Für äussere Anwendung wird er mannigfach mit Oelen und Seifen (Linimenten, Pflastern u. s. w.) verbunden (wie z. B. im *Linimentum saponato-camphoratum*, *Unguentum album camphoratum* u. s. w.) und krystallisirt aus den mehr flüssigen Formen leicht in dendritischen Gestalten aus. Dass alle Kamphermittel in wohlverschlossnen Gefässen aufzubewahren sind, versteht sich von selbst. Der Kampher wird äussern Reizmitteln oft zu Erhöhung der Wirkung beigefügt. Eine neue Anwendungsart des Kamphers hat Raspail vorgeschlagen, nämlich die sogenannten *Cigarettes camphorées*, Strohhalme, in welche man ein Stück Kampher bringt und durch welche man dann einathmet. = Sonst wird der Kampher nur gegen Ungeziefer und allenfalls in der Feuerwerkerei benutzt. Anm. des Uebers.

lich (nach Loewig grünlich), schwerer als Wasser, von etwas brennendem Geschmacke, durch Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzbar. Es soll sich nach Bley schon durch Schütteln mit Wasser in ein dünnflüssiges, leichtes und ein dickflüssiges, schweres, in der Kälte krystallisirbares Oel trennen lassen. Dasselbe geschieht nach Loewig durch Destillation mit oder ohne Wasser, wobei das leichte Oel übergeht. Das rohe Oel kocht bei 210°, aber der Siedepunkt steigt fortwährend unter gleichzeitiger Verdickung des Rückstandes, welcher endlich erstarrt. Der übergegangene flüssige Antheil ist farblos, leichter als Wasser, kocht bei 160°, riecht stark nach Petersilie, absorbirt Salzsäuregas unter Wärmeentwicklung und besteht aus 88,12 C, 11,88 H, wie Terpentinöl. Der feste Rückstand ist braun, harzig, nicht farblos zu erhalten, nicht krystallisirbar, nicht ohne Zersetzung flüchtig, geht mit Wasser nicht über, besteht aus 70,3 C, 7,9 H, 21,8 O = $C_{12} H_{16} O_3$; also wohl ein Zersetzungsprodukt, vielleicht eine Uebergangsstufe zu dem Petersilienstearopten (Petersilienkampher). Letzteres setzt sich nämlich zuweilen aus lange aufbewahrtem Petersilienöle ab, ist krystallinisch, schwerer als Wasser, bei 30° schmelzbar, bei 300° zersetzbar, ohne sich zu sublimiren; geht auch mit Wasser nicht über; also wohl auch kein wahres Stearopten. Besteht nach Blanchet und Sell aus 65,1 C, 6,4 H, 28,5 O = $C_6 H_7 O_2$ oder $C_{12} H_{14} O_4$.]

Anisöl (*huile d'anise*, *oil of anise*), von *Pimpinella Anisum*, schwach gefärbt, von bekanntem Geruch und Geschmack, leichter als Wasser, in concentrirtem Alkohol leicht löslich, an der Luft verharzend. Erstarrt, je nach dem verschiednen Gehalte an Stearopten, bei verschiednen Temperaturen. Ein bei +10° erstarrendes Oel bestand nach Blanchet und Sell aus 81,35 C, 8,55 H, 10,10 O. Das Stearopten dieses Oels, mittels Fliesspapier vom flüssigen Theile getrennt, war weiss, krystallinisch, dem Zucker ähnlich, im festen Zustande schwerer als Wasser, schmolz bei 20°, kochte bei 220° und destillirte unverändert über. Bestand aus 81,21 C, 8,12 H, 10,67 O = $C_{10} H_{12} O$. Verharztes Anisöl scheidet kein Stearopten ab.

Fenchelöl (*huile de fenouil*, *oil of fennel*, *Ol. foeniculi*), von *Anethum foeniculum*; dem vorigen äusserst ähnlich, auch von verschiednem Gehalte an Stearopten, daher auch die Elementaranalysen verschiedene Resultate geben. Dagegen stimmt das Stearopten des Fenchelöls, erhalten durch künstliche Erkältung einer gesättigten Lösung des Oels in Alkohol von 90 p. C., ganz mit dem Anisölstearopten, auch in der Zusammensetzung überein. Beide geben durch Behandlung mit Salpetersäure Benzoësäure.

[Hierher gehören nun ferner die nicht näher untersuchten, sämmtlich leichten und den Geruch der betreffenden Pflanzentheile zeigenden Oele aus dem Coriander (*Coriandrum sativum*), dem Sternanis (*Illicium anisatum*), dem Kümmel (*Carum carvi* und *Cuminum Cyminum*; *Ol. carvi et cumini*, *oil*

of caraways, of cummin), dem Dill (*Anethum graveolens*), dem Körbel (*Cherril, Scandix chaerefolium*), dem Wasserfenchel (*Phellandrium aquaticum*), der Pimpinelle, den Möhren u. s. f.*)]

[7) Oele der Labiaten. Diese Oele finden sich namentlich im Kraute vieler Labiaten, deren Geruch sie an sich tragen, und zeigen im Allgemeinen eine bedeutende Uebereinstimmung; das Radikal $C_5 H_8$ scheint hier öfters sowohl in den festen, als flüssigen Antheilen hervorzutreten, wie z. B. im Lavendelöl u. s. w.; doch zeigen sich auch wieder Abweichungen.]

Lavendelöl (*huile de lavande, oil of lavender*, Spiköl), von *Lavandula spica**); dünnflüssig, von brennendem Geschmack, spec. Gew. = 0,89 nach Kane 0,92) nach der Destillation mit Wasser sogar nur 0,87, sehr leicht löslich in concentrirtem Weingeist; löst sich in Essigsäure, die Lösung trennt sich in eine ölige Verbindung der Säure mit dem Oel und eine mehr wässrige Auflösung — doch wird die Verbindung schon durch Wasser getrennt. Das Oel ist von Saussure und Kane analysirt; letzterer nahm zur Analyse ein durch Rectification (wobei der Kochpunkt steigt und der Rückstand zuletzt beim Erkalten erstarrt) erhaltenes, von Stearopten möglichst freies Oel von einem spec. Gew. = 0,88, welches bei 185° kochte. Hiernach wäre das Oel aus 75,5 C, 11,5 H, 13,0 O = $C_{15} H_{28} O_2$ ($C_{15} H_{24}$ + 2 Aq) zusammengesetzt. Ein Stearoptengehalt bedingt Kohlenstoffüberschuss. Denn das Lavendelölstearopten, welches sich freiwillig aus dem Oele absetzt und oft ¼ des ganzen Oeles beträgt, ist nach Dumas ganz dem Kampher gleich zusammengesetzt; ob aber mit ihm identisch, ist die Frage.

Basilicumöl (*oil of basil*) von *Ocymum basilicum*; dieses Oel setzt ein Stearopten ab, welches nach Dumas mit dem von ihm analysirten Terpentinölhydrat übereinstimmt. Dasselbe krystallisirt nach Bonastre in vier-

---

*) Die Oele dieser Abtheilung sind theils als Parfüms, theils zu Bereitung von Confituren und Oelzucker sehr in Anwendung; sie kommen daher auch nicht selten verfälscht vor. Officinell sind *Ol. anisi, anethi, foeniculi, cumini* und *petroselini*. Namentlich aus dem Petersilien- und Fenchelsamen werden destillirte Wässer (*Aqua petroselini, foeniculi*) dadurch bereitet, dass man die gequetschten Samen mit so viel Wasser destillirt, dass nur eine wässrige Auflösung des ätherischen Oels und kein ausgeschiedenes Oel erhalten wird. Alle solche destillirte Wässer sind, abgesehen von der in den meisten mit der Zeit eintretenden Ausscheidung von Stearopten, manchen Zersetzungen ausgesetzt, welche sich durch Trübung zu erkennen geben, aber ihrer Natur nach noch nicht hinreichend erörtert sind. Man muss sie gut aufbewahren.

Anm. des Uebers.

*) Das aus Südeuropa kommende käufliche wohlfeile Spiköl kommt von *Lav. spic. var. latifolia* und hat einen mehr terpentinartigen Geruch.

Anm. des Uebers.

seitigen Pyramiden, ist in kaltem Wasser und kaltem Alkohol wenig, in Aether besser, in heissem Wasser und heissem Alkohol leicht löslich, setzt sich beim Erkalten wieder ab, löst sich auch in Essigsäure, Salpetersäure und Ammoniak, von Schwefelsäure wird es geröthet.

Dostenöl, von *Origanum vulgare*, spec. Gew. des käuflichen = 0,8901, durch wiederholte Rectification erhält man endlich ein von Stearopten freies, bei ungefähr 160° kochendes Oel von einem spec. Gew. = 0,8673; dieses besteht dann nach KANE aus 86,5 C, 11,3 H, 2,2 O = $C_{10} H_{80} O$.

Majoranöl (*huile de marjolaine*, *oil of majorum*), von *Origanum majorana*, gelblich, leichter als Wasser, enthält ein Stearopten, welches weiss, hart, geruchlos, bei 140° noch nicht sublimirbar, schwerer als Wasser ist. Es besteht nach MULDER aus 60,9 C, 10,7 H, 28,4 O = $C_{14} H_{30} O_6$.

Spanisch Hopfenöl (*oil of spanish hop*) von *Origanum creticum*, röthlich braun, kampherartig, spec. Gew. = 0,946.

Rosmarinöl (*Oleum Anthos*, *huile de romarin*, *oil of rosemary*), aus *Rosmarinus officinalis*, wasserhell, von einem spec. Gew. = 0,89 — 0,91; welches aber durch Rectification auf 0,88 sinkt; dann ist der Kochpunkt 165° und die Zusammensetzung nach KANE 83,5 C, 11,6 H, 4,9 O = $C_{45} H_{76} O_3$ ($C_{45} H_{72} + 2$ Aq). Mit Schwefelsäure schwärzt sich das Oel und destillirt man dann mit Kalk, so erhält man ein zwiebelartig riechendes, bei 173° kochendes Oel von einem spec. Gew. = 0,867, welches nur aus $C_5 H_8$ besteht. In der Ruhe (nach PROUST) oder durch Digestion mit Kalkhydrat (nach BUCHHOLZ) setzt das rohe Rosmarinöl bis zu 10 p. C. Stearopten ab, welches aber nicht weiter untersucht ist.

Pfeffermünzöl (*huile de menthe poivrée*, *oil of peppermint*), von *Mentha piperita*, blassgelb, mit der Zeit (wie die meisten der genannten Oele) dunkler werdend, von brennendem und kühlendem Geschmack. Spec. Gew. des rohen Oeles 0,908; nach der Rectification 0,899 — 0,909 (selbst 0,92); Kochpunkt ungefähr 190°. Die Zusammensetzung des Oeles wurde von BLANCHET und SELL zu 79,6 C, 11,3 H, 9,1 O = $C_{12} H_{20} O$, von KANE 78,0 C, 12,2 H, 9,8 O = $C_{21} H_{40} O_2$ gefunden, welche Abweichungen von einem verschiedenen Stearoptengehalte abhängen*). — Das Oel setzt in der Kälte (bei — 8 — 22°, je nach der Menge des Stearoptens) ein Stearopten ab, welches nach GIESE nur in dem von blühenden Pflanzen gesammelten Oele vorkommen soll. Es krystallisirt in dreiseitigen Prismen, schmeckt brennend, schmilzt bei 27° (wobei es an der Luft gelb wird), kocht bei 208°; ist aus seinen Lösungen in Alkohol und Aether durch Wasser fällbar. Es löst sich in Aetzkali und wird von Salpetersäure roth. [Es kommt auch käuflich als

*) Zum Theil auch von einer Verfälschung mit Terpentinöl, welches nicht abgeschieden werden kann. Anm. des Uebers.

pressen ein an ätherischem Oel reiches fettes Oel geben. Das ätherische Oel scheint beiden gemeinschaftlich zu sein. Durch Destillation mit Wasser erhalten ist es gelblich, dicklich, leichter als Wasser, von brennendem Geschmack. Durch Schütteln mit Wasser trennt es sich in ein leichtes und ein schweres Oel. Bei längerem Stehen setzt es ein krystallinisches Stearopten (Myristicin) ab, welches erst über 100° schmilzt, bei der Destillation sich z Th. zersetzt und dann unter anderm auch eine alkalisch reagirende, aber von Ammoniak freie, wässerige Flüssigkeit liefert Es ist in kochendem Wasser ziemlich gut, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Es soll sich mit Säuren verbinden. Die wässrige Lösung fällt Metallsalze nicht. Nach Mulder sublimirt das Stearopten aus *Ol. macis* bei 98°, schmilzt bei 130°, löst sich in Kalilauge, absorbirt Salzsäuregas, besteht aus 63,2 C, 10,6 H, 26,2 O $= C_{16} H_{32} O_3$. Das *Ol. macis* selbst besteht aus 82,4 C, 10,8 H, 6,8 O.

Cajeputöl (*Oleum cajeputi*, *huile de cajeput*, *oil of cajeput*), durch Destillation der Blätter von *Melaleuca Leucadendron* (nach Stickel auch anderer Species von *Melaleuca*) erhalten, dünnflüssig, grün, von durchdringendem unangenehmen Geruch, brennendem Geschmack, leichter als Wasser. Schon Leverkoehn und neuerdings wieder Stickel haben unzweifelhaft nachgewiesen, dass die stark grüne Färbung des käuflichen Cajeputöls von Kupfergehalt (wahrscheinlich aus den angewendeten Gefässen) herrühre. Blassgrün ist aber auch ein kupferfreies Oel. Der Kupfergehalt lässt sich durch Reagentien leicht nachweisen; bei vorsichtiger Destillation gehen die ersten Antheile des Oels kupferfrei über; durch Kohle lässt sich der ganze Kupfergehalt entfernen. Ein von Blanchet und Sell untersuchtes kupferfreies Cajeputöl war hellgrün, bei +120° gelb; es hatte ein spec. Gew. = 0,927, kochte bei 175°, doch stieg die Temperatur auf 175° und es blieb bei der Destillation etwas Harz zurück. Das rectificirte Oel löst Jod ruhig auf, oxydirt Kalium, wird von Salpetersäure nicht verändert. Es besteht aus 78,0 C, 11,5 H, 10,5 O $= C_{10} H_{18} O$ ($C_{10} H_{16} + H_2 O$).

[Pimentöl (*Oleum pimentae*, *huile de piment*, *oil of jamaica pepper*) durch Destillation der Fruchtkapseln von *Myrtus pimenta*; gelblich, von Nelkenöl ähnlichem Geruche, schwerer als Wasser, wird von Salpetersäure geröthet, soll sich wie Nelkenöl mit Salzbasen verbinden, was aber noch zu untersuchen ist.

Auch die gewöhnliche Myrthe liefert ein angenehm riechendes Oel, welches Stearopten enthalten soll. Hieher gehören nun auch die gar nicht weiter untersuchten, daher auch nur namentlich anzuführenden Oele der Amomeen: Ingberöl (*huile de gingembre*, *oil of ginger*) gelb, Zittwerwurzelöl (*huile de zedoaire*, *oil of zedoary*) grünlichblau, Cardamomöl (*oil of cardamom*) gelb, Galgantöl (*oil of galanga*) u. s. f. von *Amomum zingiber*, *Kaempferia rotunda*, *Amomum cardamomum* und *Alpinia* (*Maranta*) *galanga*, das

Calmusöl (*huile d'acore*, *oil of sweet flag*), mehrere ihrem Ursprunge nach kaum bekannte Oele z. B. Guianaöl u. s. f., sämmtlich leichter als Wasser und von mehr oder weniger brennendem Geschmacke.*)]

[4) Familie des Copaivabalsamöls. Diese Familie, welche man die Familie der Harzöle nennen könnte, umfasst alle jene Oele, welche aus natürlich vorkommenden Harzen, deren Grundlage sie zu bilden scheinen (man vergleiche das früher hierüber Gesagte) und mit welchen sie noch gemengt sind, ausgezogen werden können. Sie schliessen sich dem Terpentinöl am nächsten an und das Copaivabalsamöl ist allerdings ganz wie das Terpentinöl zusammengesetzt. In der Regel werden diese, im Ganzen wenig untersuchten Oele gleich bei den betreffenden Harzen abgehandelt. Wir trennen davon ab die Oele jener eigentlichen Balsame, welche Zimmtsäure enthalten.

Copaivabalsamöl (*huile de copahu*). Der Copaivabalsam ist ein natürliches, flüssiges, aus mehreren Species von *Copaïfera* ausfliessendes Harz, welches sich in ätherisches Oel von der Zusammensetzung des Terpentinöls und in zwei Harze, von denen das eine höchst wahrscheinlich Oxydationsprodukt des Oeles ist, scheiden lässt. Hier nur von ersterem. Dasselbe lässt sich durch nur wiederholte Cohobation von Wasser mit dem Balsam vollständig ausziehen. Für sich ist es erst bei 245° flüchtig. Es lässt sich aber auch abscheiden, wenn man zu einem Gemische von gleichen Theilen Alkohol und Balsam $\frac{1}{4}$ Aetzkalilauge setzt. Es ist klar, fast ungefärbt, von scharfem Geschmack und dem Geruche des Balsams, löst sich leicht in Alkohol und Aether, ist leichter als Wasser, setzt bei 30° einige Krystalle ab, kocht bei 245° nach Blanchet und Sell, verändert Kalium nicht, löst Jod ruhig auf, wird von Salpetersäure verharzt, von rauchender Salpetersäure unter Verpuffung zerstört, von Schwefelsäure roth gefärbt. Es absorbirt Chlor und giebt damit einen erst gelben, dann blauen, zuletzt grünen, krystallinischen Körper. Salzsäuregas wird davon absorbirt; die krystallinische Masse, von

*) Die Oele dieser Abtheilung haben wegen ihres Preises keine andern technischen Anwendungen, als zu Parfümerien (selten), namentlich aber zu Verfertigung von abgezogenen Branntweinen und Liqueuren, wobei man in der Regel die Pflanzentheile selbst anwendet. Ueberhaupt beruhen alle Anwendungen der Gewürze hauptsächlich auf ihrem Gehalte an ätherischem Oele; auch die officinellen Formen der destillirten Wässer, aromatischen Essige u. s. w. sind wesentliche Auflösungen ätherischer Oele. Die Substanzen dieser Abtheilung werden mehr zu aromatischen Essigen, Weinen und Branntweinen verwendet, fast gar nicht zu aromatischen Wässern. Nur die *Aq. calami aromatici* macht eine Ausnahme. — Für sich officinell sind aus dieser Abtheilung nur Cajeputöl, welches durch Rectification und andere Mittel von Kupfergehalt befreit werden muss und das Calmusöl. Anm. des Uebers.

nichts, als ein fettes Oel, welches etwas Rosenöl aufgelöst enthält. — Von sehr wenigen Blüthen hat man das Arom erst untersucht; analysirt sind nur die sogenannten Stearoptene des Rosenöls und Neroliöls; beide sind aus C und H im Verhältnisse 1:2 zusammengesetzt; Sauerstoff scheint mehr zufällig zu sein. Aus mehreren Blüthen hat man nur ein festes, wachsähnliches Arom erhalten. Favrot ist der Ansicht, dass die Arome der Blüthen von ätherischem Oele verschieden — obgleich stets von diesen begleitet seien; sie sollen sich namentlich dadurch unterscheiden, dass das Produkt ihrer Veränderung nicht Harz, sondern Wachs sei. Man vergleiche, was über die Eigenschaften und Zusammensetzung der festen Arome gesagt werden wird, mit den Eigenschaften und der Zusammensetzung des Wachses, wie sie die Untersuchungen von Hess festgestellt haben; man wird finden, dass Favrots Idee wenigstens nicht ohne Geist ist.]

Pomeranzenblüthenöl (Neroliöl, *Ol. Neroli, huile de Neroli, orange flower oil*). Dieses Oel, welches einen nicht unbedeutenden Handelsartikel bildet, wird durch Destillation der wohlriechenden Blüthen mehrerer Citrusarten, namentlich aber *C. aurantium* und *bigaradia* gewonnen. Es ist gelb, färbt sich aber am Lichte bald röthlich; es ist leichter als Wasser, in Wasser ziemlich löslich. Die wässrige Lösung, *Eau de fleurs d'orange*, wird durch Schwefelsäure nicht roth. Dagegen wird das durch Destillation der Blüthen mit Wasser (mit oder ohne Salz) gewonnene Wasser — das echte Orangeblüthenwasser — geröthet. Dieses letztere Wasser scheint daher ein anderes, in Wasser leicht lösliches Oel zu enthalten; in der That hat auch das durch Aether daraus ausgezogene Oel einen angenehmeren Geruch, als das abgeschiedene. — Henry und Plisson haben durch sehr concentrirten Alkohol aus dem Neroliöle ein **Stearopten** (etwa 1 p. C.) abgeschieden, welches der Krystallisation fähig, farb- und geruchlos, leichter als Wasser, bei 50° schmelzbar, nur bei abgehaltener Luft ohne Zersetzung sublimirbar, und in absolutem Alkohol, Aether und Oelen löslich ist und aus 83,76 C, 15,09 H, 1,15 O besteht. Plisson hält diesen Stoff, den er **Aurade** nennt, und in dem der Sauerstoff vielleicht zufällig ist, für dem Wachs analog, worüber das Oben Gesagte zu vergleichen ist.

Rosenöl (*huile de roses, oil of roses*), wird im Orient aus *Rosa centifolia* und *sempervirens* gewonnen. Man muss aber dasselbe Wasser öfters über neue Mengen eingesalzener Rosenblätter destilliren um eine kleine Menge butterartigen Oeles sich absetzen zu sehen. Eine andere Methode ist das Schichten der Rosenblätter mit ölreichen Samen, bis letztere aufgequollen sind, worauf man auspresst, absetzen lässt und die obere mit Rosenöl gesättigte Schicht des Oels mit Wasser destillirt. — Das Rosenöl ist unter +29° butterartig, farblos, von dem bekannten Geruch, mildem Geschmacke, leichter als Wasser (0,832), in Alkohol schwer löslich. — Es enthält sehr ver-

schiedene Mengen eines Stearoptens, welches sich durch Auflösen des Oels in wenig Alkohol abscheiden lässt; man reinigt es durch Auflösen in Aether und Fällen mit Weingeist. Es ist blättrig-krystallinisch, farblos, geruchlos, von Wachsconsistenz, bei 35° schmelzbar, in Alkohol sehr schwer, aber leicht in Aether und Oelen löslich. Von Chlor wird es zerstört; es löst sich in Schwefelsäure, Essigsäure und Kalilauge nicht in Salpetersäure, Salzsäure und Ammoniak. Es besteht nach Blanchet und Sell aus 85,96 C, 14,04 H = CH_2; das Atomgewicht ist noch nicht bestimmt.

[Hollunderblüthenöl. Die frischen *flores Sambuci* liefern ein angenehmes destillirtes Wasser; aber nur durch wiederholte Destillation lassen sich Oelausscheidungen erhalten. Besser und reichlicher erhält man es durch Behandlung des destillirten Wassers mit Aether. Es ist ursprünglich farblos, butterartig, von sehr starkem Geruche, an der Luft wird es gelb und rothbraun; es ist nur bei abgehaltener Luft bei ziemlich hoher Temperatur ohne Zersetzung flüchtig. Bei 0° erstarrt es krystallinisch und ist dann dem Rosenölstearopten ähnlich.

Lindenblüthenöl. Auch die Lindenblüthen geben ein wohlriechendes destillirtes Wasser, aber nur bei Behandlung grosser Massen gelingt es zuweilen aus dem Wasser einige Tröpfchen Oel zu erhalten. Der Grund davon liegt in der Leichtlöslichkeit des Oeles in Wasser. Sättigt man Lindenblüthenwasser mit Kochsalz und schüttelt mit Aether, so erhält man nach Abdestillation des Aethers ein Oel, welches man über Chlorcalcium rectificiren kann, in nicht so ganz geringer Menge (4 Scr. von 25 Pfund Blüthen nach Winkler). Es ist farblos, dünnflüssig, sehr flüchtig, leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, löst Jod ruhig auf und verändert sich nur langsam an der Luft. Durch unmittelbare Extraction der Blüthen mit Aether erhält man allemal ein mit Wachs und Chlorophyll verunreinigtes Produkt. — Aus dem sich durch ihren ganz besonderen Wohlgeruch auszeichnenden Lindenblüthen von Constantinopel bereitet man durch Schichten mit ölgetränkter Baumwolle ein sehr feines Parfum.

Auch folgende Riechstoffe lassen sich durch Destillation nicht darstellen; man hat sie daher durch Ausziehung der Blumen (leider nicht des destillirten Wassers) mit Aether dargestellt.

Arom der Jonquille. Wenn man nach Robiquet Jonquillen (*Narcissus Jonquilla*) mit Aether im Verdrängungsapparate auszieht und die ätherische Tinctur verdunsten lässt, so setzen sich zuerst gelbe, warzige Concretionen ab, welche durch Waschen mit Aether geruchlos erhalten werden können und dann dem Wachs sehr ähneln; später erhält man ein butterartiges Oel, welches stark nach den Blumen riecht, sehr flüchtig und zersetzbar ist und sich an der Luft schnell verdickt, wobei sich die schon erwähnte warzige Substanz bildet. Diese flüchtige, blankes Eisen schwärzende, wachs-

artige Substanz ist also ein Zersetzungsprodukt des eigentlichen ätherischen Oeles. — Offenbar analog diesem Zersetzungsprodukte sind auch die gelben, warzig anschiessenden Stoffe, welche Caventou aus *Narcissus pseudonarcissus* und Robiquet aus *Narcissus Tacetta* durch Aether ausgezogen haben und welche Berzelius unter die Farbstoffe stellt. Beiden hängt zuerst noch ätherisches Oel an; gehörig gereinigt sind sie geruch- und geschmacklos und sublimirbar. — Aus den mit Aether erschöpften Blumen dieser Narcissusarten zieht Alkohol noch ein gelbes oder braunes Oel aus, welches aber nicht nach den Blumen riecht, sich in Alkalien löst und vielleicht ein Zersetzungsprodukt ist.

Aus den Blüthen des *Philadelphus coronarius* hat Buchner jun. durch Aether ebenfalls ein gelbes butterartiges Oel erhalten, welches aus einem in Weingeist unlöslichen Fette (?) und einem durch Alkohol ausziehbaren, goldgelben, sehr flüchtigen und stark nach Jasmin riechenden Oele bestand.

Die Resedablüthen, welche durch Destillation mit Wasser wohl ein riechendes Destillat, aber kein Oel geben, liefern durch Aether nach Buchner jun. ebenfalls eine halbfeste, aus Chlorophyll, Wachs (?) und Arom bestehende Masse. Ebenfalls gelbe, warzenartige Substanzen, welche sich in Wachs und ein Oel vom Geruche der Pflanze trennen liessen, erhielt Favrot durch Behandlung der Blumen von *Syringa vulgaris* und *Robinia pseudacacia* mit Aether.

In allen diesen Fällen trennt sich der ätherische Auszug in zwei Schichten, von denen nur die obere, in der Regel gelb gefärbte, das Arom enthält. Durch Behandlung abgeblühter Blumen erhält man weit mehr wachsartige Substanz als Oel*).]

Anhang.

Oele dieser Abtheilung, deren Stellung sich nicht genau bestimmen lässt.

[11) Eigentliche ätherische Oele verschiedenen Ursprungs: Wir zählen hier folgende auf:

Rautenöl (*huile de rue, oil of rue*), grün oder gelb, leichter als Wasser, besser als das Kraut riechend.

---

*) Sämmtliche Oele dieser Abtheilung sind vorzüglich als Parfums in Anwendung und zwar nicht selten in der erwähnten Form der Auflösung in fettem Oele; in Substanz kommen nur Neroliöl und Rosenöl vor, beide wegen ihres Preises mannichfachen Verfälschungen ausgesetzt. In der Medicin werden viele Oele dieser Abtheilung in Form der destillirten Wässer — welche dann grosse Neigung zu stearoptenartigen Aus-

Hopfenöl (*huile de houblon, oil of hops*) aus den Zapfen des Hopfens; grün oder gelb, sehr scharf, wird an der Luft harzig, ist leichter als Wasser.

Bukkoöl, aus den Blättern von *Diosma crenata*, goldgelb, eigenthümlich scharf und reizend, leichter als Wasser.

Nelkenwurzelöl, aus *Geum urbanum*, bei 19° butterartig, grünlichlichgelb, leichter als Wasser.

Rosenholzöl, aus dem Holze der *Genista canariensis* (oder *Convolvulus scoparius*); gelb, dünn, von bitterem, gewürzhaftem Geschmacke und Rosengeruch, wird mit der Zeit roth. Damit verfälschtes Rosenöl ist nicht butterartig.

Safranöl; die Stigmata des *Crocus sativus* enthalten ein ätherisches Oel, welches bitterlich brennend schmeckt, schwerer als Wasser ist und ein weisses, krystallinisches, leichtes, stark riechendes Stearopten absetzt.

Schlangenwurzelöl, aus der Wurzel der *Aristolochia serpentaria*, gelblich von durchdringendem, kampherartigen Geruch und Geschmack; reducirt Goldchlorid ohne den Geruch zu verlieren.

Gagelöl, aus *Myrica Gale*; dunkelgelb, schwach riechend, mild, später etwas brennend schmeckend, bei 12,5° erstarrend, viel leichter als Wasser; löst Jod unter Wärmeentwicklung; soll nach Rabenhorst aus 81,75 C, 3,20 H, 18,05 O bestehen.

Porschöl, von *Ledum palustre*; gelb, brennend gewürzhaft, leichter als Wasser, von betäubendem Geruche.

Das Oel der *Gaultheria procumbens* soll das schwerste unter allen sein.]

Haselwurzöl (*asarum oil*). Die Wurzel von *Asarum europaeum* liefert durch Destillation mit Wasser ein Destillat von milchigem Ansehen und aromatischem Geruche; dieses scheidet z. Th. schon in dem Retortenhalse, z. Th. erst bei Abkühlung gelbe butterartige Tropfen aus, welche allmählig krystallinisch werden; löst man diese schon von Lassaigne und Feneulle bemerkte Ausscheidung nach Graeger in Alkohol auf und fällt die Lösung mit Wasser, so erhält man erst einen weissen, krystallinischen, glänzenden, in der Flüssigkeit suspendirt bleibenden Körper und eine dickliche gelbe Flüssigkeit, welche ein Gemenge von Asarumöl mit einer zweiten krystallinischen Substanz — vielleicht einem Hydrate des Asarumöls — ist. Durch Erwärmung kann man das Oel verjagen, so dass das Hydrat zurückbleibt. Das Oel selbst lässt sich nie ganz rein von diesem Hydrat darstellen, am reinsten

---

scheidungen haben, angewendet; wir erwähnen nur *Aq. florum Aurant.* (*Naphae*), *Rosarum*, *flor. Sambuci*, *flor. Tiliae* u. s. w. Auch die so üblichen Infusa der Lindenblüthen und Hollunderblüthen verdanken wohl dem Oele ihre geringen Wirkungen. Anm. des Uebers.

noch, wenn man die Haselwurzel mit Alkohol auszieht, den Alkohol verdampft und den Rückstand über Kalk rectificirt. Es besteht dann nach Blanchet und Sell aus 75,41 C, 9,76 H, 14,83 O, woraus die Formel $C_8 H_9 O$ berechnet wird (welche aber 79,6 O und 7,3 H verlangt). Das sogenannte Hydrat dieses Oels, oder Asarin, ist in sechsseitigen Prismen krystallisirbar; es hat Geruch und Geschmack des Oeles, schmilzt bei 40°, kocht bei 280°, ist bei vorsichtiger Erhitzung unzersetzt sublimirbar (nach Graeger, gar nicht ohne Zersetzung nach Blanchet und Sell), es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol; Wasser fällt die geistige Lösung krystallinisch. Concentrirte Schwefelsäure verharzt das Oel und giebt damit eine braune, in der Wärme röthlich werdende Lösung; Salpetersäure wirkt langsam auflösend unter Bildung von Oxalsäure. Es besteht aus 69,4 C, 7,8 H, 22,8 O $= C_8 H_{11} O_3$. Von diesem Asarin scheint die oben erwähnte, nach Graeger zuerst aus der alkoholischen Lösung des unreinen Asarumöls durch Wasser gefällte krystallinische Substanz, Asarit, verschieden zu sein. Diese Substanz bildet nämlich kleine seidenglänzende, geschmack- und geruchlose Nadeln von einem spec. Gew. = 0,95, schmilzt bei 70°, verflüchtigt sich in der Hitze anfangs unverändert in reizenden Dämpfen, später wird sie zersetzt; sie ist mit Flamme brennbar. Die Krystalle lösen sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether und Oelen; von Salpetersäure werden sie unter Gasentwicklung und Bildung von Oxalsäure gelöst; Schwefelsäure wirkt anfangs unverändert auflösend, in der Wärme wird die Lösung braun, später blau, bei Verdünnung mit Wasser weinroth, endlich violet und setzt zuletzt Humin ab.

Alantwurzelöl (*oil of elecampane*). Die Wurzel von *Inula Helenium* giebt bei Destillation mit Wasser ein schweres, fast farbloses ätherisches Oel, welches fast ganz zu Stearopten erstarrt. Das Stearopten (Alantin oder Helenin) lässt sich auch durch Extraction der Wurzel mit Alkohol erhalten. Durch Rectification mit Wasser gereinigt bildet es farblose, prismatische und cubische Krystalle. Bei der Sublimation schiesst es in Blättchen an. Es ist von Geruch und Geschmack der Wurzel, weich, schwerer als Wasser, bei 42° schmelzbar, unzersetzt sublimirbar, in Wasser sehr wenig, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol und Aether, so wie in Terpentinöl leicht löslich. Von Salpetersäure wird es verharzt.

[12) Stearoptene oder analoge Körper, ohne entsprechende Oele: Unter dieser Rubrik erscheinen die meisten der sogenannten Kampherarten. Wir scheiden jedoch davon das Betulin aus, weil es nicht bei Destillation mit Wasser übergeht und bringen es an seine wahre Stelle zu den Harzen — für die übrigen bleibt vor der Hand immer noch die passendste Stelle an diesem Orte, selbst für das Anemonin:

Alixiakampher nennt Nees van Esenbeck eine haarförmig krystallisirende, mit Wasser übergehende, schwach gewürzhaft riechende und schmeckende, in warmem Wasser, Alkohol, Aether, Oelen, Essigsäure und Alkalien lösliche Substanz aus *Alixia aromatica*.

Geraniumkampher, von *Pelargonium odoratissimum*, nadelförmige, rosenartig riechende, süss schmeckende, ziemlich schwer schmelzbare Krystalle.

Iriskampher, aus der Wurzel von *Iris florentina*, nach Dumas perlmutterglänzend, krystallinisch blätterig, in Wasser unlöslich, besteht aus 67,2 C, 11,5 H, 21,3 O = $C_4 H_8 O$.

Quassiakampher, aus dem Quassiaholze, weisse Tafeln, vom Geruch des Holzes, leichter als Wasser, in Wasser etwas löslich nach Bennerscheidt.

Vanillenkampher, aus der Vanille, nach Bley biegsame Blättchen und Säulchen, schmelzbar, in der Hitze Dämpfe ausgebend, in Wasser unlöslich.

Clematiskampher. Nach Braconnot und Peschier geben alle Clematisarten ein scharf schmeckendes, rettigartig riechendes Destillat, welches eine Auflösung einer sehr flüchtigen, nicht isolirten Substanz in Wasser ist, bei *Clematis flammata* erhält man eine schuppenartige, weisse, rettigartig riechende, scharf schmeckende, die Haut reizende Ausscheidung aus dem Wasser. — Aehnliche scharfe Destillate liefern die giftigen Ranunculusarten, die Scilla, *Arum maculatum* u. s. w. Mehr darüber siehe unter „flüchtige Schärfe" bei den scharfen ätherischen Oelen.

Aurikelkampher und Primelkampher. Die Wurzeln von *Primula veris* und *auricula* riechen namentlich im Frühjahre alliös fenchelartig. Mit Wasser geben sie nach Huenefeld ein milchiges Destillat, welches beim Erkalten durchsichtige, farblose Prismen von dem erwähnten Geruche absetzt. Zuweilen erhält man neben den Krystallen noch einige Tropfen einer öligen Flüssigkeit, welche ein Zersetzungsprodukt ist, und sich im Wasserbade in ein Sublimat von Stearopten und harzigen Rückstand trennen lässt. Characteristisch für dieses Primelstearopten ist die rothe, von Harzbildung begleitete Färbung, welche dessen wässrige Lösung (also auch das destillirte Wasser der Wurzeln) durch Eisenchlorid erleidet.]

Coumarin (Tonkastearopten, Tonka-Kampher). Die sogenannten Tonkabohnen von *Dipterix odorata* Willd. (*Coumarouna od.* Aubl.) enthalten ein durch Aether in Gesellschaft von Fett, von dem es dann durch Alkohol getrennt werden kann, ausziehbares Stearopten, von dem bekannten Geruche der Tonkabohnen. Dasselbe ist nach Boullay und Boutron-Charlard weiss, in vierseitigen Prismen und Nadeln krystallisirbar, ziemlich hart, schwerer als Wasser, bei 50° schmelzbar, bei abgehaltener Luft unverändert sublimirbar, schwer in Wasser sublimirbar, schwer in Wasser, leicht in Al-

kohol, Aether und Oelen löslich. Man benutzt die Tonkabohnen bekanntlich zu Parfümirung des Schnupftabaks.

Nicotianin (Tabakskampher). Schon Herrbstaedt bemerkte krystallinische Ausscheidungen in wässrigen Destillaten der Tabaksblätter. Posselt und Reimann erhielten durch mehrmalige Destillation von Wasser über Tabaksblätter eine weissliche, fettige, blättrige Substanz von Tabaksgeruch und bitterlichem Geschmack; leicht schmelzbar, flüchtig; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, in Säuren nicht, aber in Alkalien löslich. — [Henry und Boutron-Charlard versichern, im wässerigen Tabaksdestillate immer nur Nicotin, kein solches Stearopten gefunden zu haben. Dagegen erhielten sie zuweilen durch Sättigung der von der Nicotinbereitung (S. 198.) rückständigen Flüssigkeiten mit Schwefelsäure flockige Ausscheidungen einer bräunlichen, fettigen Substanz, welche sie nicht weiter untersuchten.]

Anemonin (Anemonenkampher, Pulsatillenkampher). Das Kraut von *Anemone nemorosa*, *pulsatilla* und *pratensis* liefert durch Destillation mit Wasser ein scharfes Destillat, dessen flüchtigere, also bei Rectification zuerst übergehende Portionen in der Kälte Krystalle einer von Vauquelin, Schwartz und Heyer früher beschriebenen, neuerdings von Lorwig wieder untersuchten Substanz absetzen. — Das Anemonin krystallisirt in Nadeln oder Blättern, ist schwerer als Wasser, pulverisirbar, in der Hitze unter Verbreitung scharfer Dämpfe flüchtig, jedoch selbst in Destillationsgefässen nicht ohne alle Zersetzung. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es farblos und nur im geschmolzenen Zustande entwickelt es einen eigenthümlich ätzenden Geschmack. Auf die Haut wirkt es als gelindes Rubefaciens. In kaltem Wasser und Alkohol löst es sich schwer, in heissem Wasser und Alkohol so wie in Oelen.

[Salzsäure löst das Anemonin durch längeres Kochen auf und verwandelt es bei anhaltender Erwärmung ganz in die weiterhin zu erwähnende Anemoninsäure. Concentrirte Salpetersäure löst das Anemonin unter Gasentwicklung; im Anfange fällt Wasser aus der Lösung unverändertes Anemonin; nach längerem Kochen nichts mehr, die Lösung wird durch Sättigung mit Ammoniak gelb und wird dann von Bleizucker weiss gefällt. Schwefelsäure löst das Anemonin in der Kälte unverändert; beim Kochen tritt unter Entwicklung schwefliger Säure Zersetzung ein. Verdünnte Schwefelsäure löst das Anemonin durch längeres Kochen mit röthlichgelber Farbe und verändert es dabei auf nicht näher untersuchte Weise. — Aetzkali löst das Anemonin schon in der Kälte auf, die Lösung ist dick und braun, beim Verdampfen giebt sie braunes, in Wasser lösliches, in Alkohol unlösliches anemonsaures Kali. Ammoniak löst das Anemonin durch anhaltendes Kochen und verwandelt es sehr langsam in Anemoninsäure. Schneller bewirkt Barytwasser diese

Umwandlung. — Das Anemonin besteht aus 55,2 C, 4,3 H, 40,5 O = $C_7 H_6 O_4$.

Die Anemoninsäure wird am besten durch Behandlung von Anemonin mit Barytwasser erhalten. Man erhält dabei Anfangs rothe Flocken von basich anemoninsaurem Baryt, später eine neutrale gelbe Lösung. Entfernt man durch Kohlensäure den Barytüberschuss, fällt dann durch Bleizucker und zersetzt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, so erhält man durch Verdunstung des Filtrats die reine Säure. Sie ist spröde, braun, nicht krystallisirbar, sehr hygroskopisch, bei 100° schmelzbar, nicht flüchtig, in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether gar nicht löslich. Sie besteht aus 43,5 C, 5,2 H, 51,3 O = $C_7 H_{10} O_6$ ($C_7 H_6 O_4 + 2$ Aq.) Sie enthält aber noch ein Atom Wasser, was bei Verbindung mit Bleioxyd abgegeben wird. Das bei 102° getrocknete Bleisalz enthält 56,2 p. C. Bleioxyd. Die Salze der Anemoninsäure mit Alkalien sind braun und leicht löslich, die übrigen gelblich; das anemoninsaure Ammoniak wird nur von Bleioxyd-, Quecksilberoxydul-, Quecksilberoxyd- und Silberoxydsalzen gefällt.

Es fragt sich nun, in welchem Verhältnisse diese Anemoninsäure (welche bei den Säuren noch nicht erwähnt werden konnte, da sie erst ganz kürzlich bekannt wurde) zu der S. 118 erwähnten Anemonensäure von Schwartz steht.] Nach Schwartz ist nämlich das Anemonin oft begleitet von einem leichten, pulverigen, sauer reagirenden Körper, welcher eben die beschriebene Anemonensäure desselben ist und von Alkalien gelb gefärbt wird, wobei er sich zum Theil im Alkali löst, zum Theil nicht. Der lösliche Theil ist vielleicht Anemoninsäure. Als Zersetzungsprodukt des Anemonins sieht auch Schwartz seine Anemonensäure an.

Dass die Pulsatille und ihre Präparate, so wie das destillirte Wasser der *Anemone nemorosa* dem Anemonin ihre Wirksamkeit verdanken, ist wohl kein Zweifel.

II. Negative, mit Säuren verbindbare ätherische Oele.

[Diese Classe von Oelen zeichnet sich dadurch aus, dass die darin aufzuführenden Oele sich zum Theil mit Alkalien verbinden. Sie bestehen in der Regel aus einem Antheile, welcher durch Alkalien gar nicht verändert wird und der leichtere zu sein pflegt, und aus einem andern, schwereren, welcher sich mit Alkalien verbindet, entweder unmittelbar, oder nach einer vorgängigen Umänderung. Dieser negative, schwere Bestandtheil, welcher sich theils als eine den fetten Säuren nahe stehende Sauerstoffsäure verhält, wie beim Nelkenöl und Baldrianöl, oder als eine Wasserstoffsäure, wie beim Spiräaöl, oder endlich als ein durch Einwirkung von Alkalien oder auch andern Einflüssen sehr schnell in eine Sauerstoffsäure umzuwandelnder Körper,

wie beim Zimmtöl — ist wahrscheinlich erst ein Produkt der Destillation mit Wasser; man weiss aber in keinem Falle mit Bestimmtheit, ob er in einer gewissen Relation zu dem begleitenden neutralen Oele stehe. Die Veränderung dieser Art von Oelen an der Luft besteht gleichzeitig in Verharzung und Säurebildung, sie ist namentlich deutlich bei Bildung der sogenannten Balsame, welche offenbar durch Veränderung einer Reihe von ätherischen Oelen entstehen, die sich dem Zimmtöl unmittelbar anschliessen.]

12) Nelkenöl (Gewürznelkenöl, *ol. caryophyllarum*, *huile de girofle*, *oil of cloves*). Wenn man die sogenannten Gewürznelken, unentwickelte Blüthenknospen der *Eugenia caryophyllata* (*Caryophyllus aromaticus*) mit Salzwasser destillirt, so scheidet sich aus dem Wasser ein farbloses oder gelbliches, brennend schmeckendes, schweres (1,061), erst bei circa 150° kochendes Oel ab, dessen Eigenschaften zuerst von Bonastre gehörig untersucht worden sind. Dasselbe erstarrt selbst bei — 20° nicht, daher wohl die krystallinische Substanz, welche sich zuweilen in altem Nelkenöle absetzt, und welche von Dumas mit jenem krystallinischen Stoffe, der sich durch Alkohol aus den Gewürznelken ausziehen lässt, für identisch gehalten wird, nur als Produkt betrachtet werden kann. Das Oel ist in Alkohol, Aether und Oelen löslich. Es absorbirt Chlorgas, färbt sich damit unter Salzsäurebildung grün und braun und wird verharzt. Von Salpetersäure wird es unter Oxalsäurebildung roth. Von Schwefelsäure wird es in ein purpurfarbiges, rothes, in Alkohol und Aether lösliches Harz (Hare's Clovorubrin) verwandelt. — Mit Alkalien, Erden und manchen Metalloxyden giebt das Nelkenöl Verbindungen, aus denen es sich durch Säuren wieder unverändert abscheiden lässt. Doch wird dabei ein anderes, leichteres Oel abgeschieden. Behandelt man nämlich das Oel mit Aetzkali oder Aetznatronlösung, so verdickt es sich bald zu einer krystallinischen Masse; setzt man Wasser zu und destillirt, so geht jenes leichtere Oel über und aus dem Rückstande krystallisirt beim Erkalten eine in Wasser lösliche Verbindung des Nelkenöls mit dem Alkali. Auch Ammoniakgas wird von Nelkenöl absorbirt und dabei eine krystallinische, aber nur in verschlossenen Gefässen fest bleibende Verbindung gebildet. Durch Erhitzung mit Barytwasser und Kalkwasser bilden sich ebenfalls direct Verbindungen, von denen die erstere in freien Nadeln krystallisirt, die letztere nur grünliche Häutchen bildet. Magnesia und Bleioxyd, mit Wasser und Nelkenöl gekocht, geben unlösliche Verbindungen. Alle diese Verbindungen werden durch Säuren unter Ausscheidung von Nelkenöl zersetzt. Die wässerige Lösung der alkalischen Verbindungen fällt Eisenoxydulsalze lila, Eisenoxydsalze violet, roth, blau, Kupfersalze braun, basisch essigsaures Blei gelb.

Aus diesen Versuchen von Bonastre, welche durch Ettling bestätigt wurden, geht hervor, dass das käufliche Nelkenöl aus zwei Oelen bestehe —

einem schweren, mit Alkalien verbindbaren — **Nelkensäure**, und einem leichten, durch Behandlung des Oeles mit Alkalien und Wasser abscheidbaren. ETTLING fand in dem ganzen Oele 74,63 C, 8,15 H, 17,22 O. Das leichte neutrale Oel fand er bei 142° kochend, mit Salzsäure zu einem flüssigen Körper verbindbar, sauerstofffrei und dem Terpentinöl ganz gleich zusammengesetzt. — Das aus der Kaliverbindung durch Destillation mit Schwefelsäure abgeschiedne negative Oel fand ETTLING klar, farblos, von saurer Reaction, einem spec. Gew. = 1 079 und bei 243° kochend. Die Analyse ergab 72,63 C, 7,44 H, 19,93 O = $C_{24} H_{30} O_8$; dieses Resultat ist von BÖCKMANN kürzlich in jeder Hinsicht bestätigt worden. Eine Atomgewichtsbestimmung gelang nicht, da das Bleisalz (welches 62,69 p. C. Bleioxyd enthielt) durch Waschen mit Wasser zersetzt wird. 100 Theile Nelkenöl absorbiren 4,87 Ammoniak.

[DUMAS vertheidigt dagegen die Ansicht, dass das Nelkenöl nicht wesentlich aus zwei verschiedenen Oelen bestehe; er fand früher ein durch Chlorcalcium entwässertes Nelkenöl zusammengesetzt aus 70,04 C, 7 83 H, 22,08 O = $C_{20} H_{26} O_3$; 100 Theile Oel absorbiren nach ihm 9,85 Ammoniak. Neuerdings hat er nun zwar zugegeben, dass bei unmittelbarer Destillation der Gewürznelken mit Salzwasser die Resultate von ETTLING ihre Richtigkeit haben. Er hat aber nun die Nelken mit Alkohol ausgezogen — um das Caryophyllin (s. unten) zu entfernen — und dann destillirt. Dabei soll nun ein einziges, farbloses, an der Luft gelb werdendes, bei 151° kochendes Oel erhalten werden, welches, durch Destillation und Kochen an der Luft entwässert, aus 70,0 C, 7,1 H, 22,9 O = $C_{40} H_{48} O_{10}$ besteht. Chlorcalcium kann nur, wenn es von freiem Kalk und Chloreisen ganz frei ist, zur Entwässerung dienen. Dieses Oel, welches DUMAS für die wahre **Nelkensäure** hält, zersetzt sich etwas bei der Destillation. Das spec. Gewicht des Dampfes, durch Destillation in einem Strom von Kohlensäure bestimmt, fand man = 6,4. Die Kaliverbindung, durch Behandlung des Oels mit Kali in Ueberschuss, Umrühren, Abgiessen des überschüssigen Kali und Auspressen der Krystalle erhalten, war perlmutterglänzend, durch Wasser unter Abscheidung der Säure zersetzbar, sie enthält 11,9 — 12,1 p. C. Kali. Diese von den ETTING'schen so sehr abweichenden Angaben bedürfen noch sehr der Bestätigung. Es ist noch zu erweisen, dass der durch Alkohol aus den Nelken ausziehbare Körper Caryophyllin sei; wenn er diess wäre, so hätte allerdings die Entfernung jenes leichten Oeles von ETTLING durch den Alkohol einige Wahrscheinlichkeit, da sich das Caryophyllin als Oxydationsprodukt dieses Oeles betrachten lässt. Ist aber die Nelkensäure schon gebildet in den Nelken vorhanden, so kann durch die Alkoholbehandlung leicht Nelkensäureäther entstehen, welcher vielleicht die beobachteten Differenzen bedingt.]

Es ist schon erwähnt worden, dass sich in altem Nelkenöl zuweilen Krystalle absetzen. Diese sind das sogenannte Caryophyllin — nach Dumas mit dem durch Alkohol aus den Nelken ausziehbaren Körper identisch. Sie sind schwer schmelzbar, in der Hitze zersetzbar, werden von Salpetersäure nicht geröthet, und bestehen nach Dumas aus 79,5 C, 10,5 H, 10,0 O = $C_{10} H_{16} O$; sind also dem Kampher isomerisch und lassen sich als Oxydationsprodukt des Radikales $C_5 H_8$ und somit auch des leichten Oeles von Ettling betrachten.

Ganz verschieden hiervon sind jene krystallinischen glänzenden Blättchen, welche sich aus dem über Nelken destillirten Wasser nach Abscheidung des Oeles allmählig absetzen. Bonastre fand sie dünn, durchscheinend, an der Luft gelblich werdend, geschmacklos, im reinen Zustande wahrscheinlich auch geruchlos, in Alkohol und Aether löslich. Sie werden von Salpetersäure geröthet. Nach Dumas besteht diese Substanz, Eugenin genannt, aus 72,25 C, 7,64 H, 20,11 O, ein Resultat, was sich allerdings der Analyse der Nelkensäure von Dumas sehr nähert.

[Das bereits früher angeführte Pimentöl aus den Früchten von *Myrtus Pimenta* soll nach Bonastre sich zu Alkalien ganz dem Nelkenöl ähnlich verhalten; es wird auch von Salpetersäure geröthet. Eine Untersuchung desselben wäre daher nicht ohne Interesse.

Baldrianöl (*ol. Valerianae*). Die officinelle Baldrianwurzel liefert durch Destillation mit Wasser ein grünlichgelbes, dünnflüssiges Oel, von einem spec. Gewicht = 0,934, durchdringendem Geruch, gewürzhaftem Geschmacke, welches an der Luft verharzt, von Salpetersäure in ein violettes Harz verwandelt wird. Bei — 20° scheidet es Krystalle ab. Auch dieses Oel wird durch Behandlung mit Alkalien zerlegt in ein leichtes Oel, welches nach Ettling ebenfalls die Zusammensetzung des Terpentinöls hat und in eine eigenthümliche Säure, welche bereits S. 34 ff. ausführlich beschrieben worden ist. Löwig glaubt nicht, dass das leichte Oel und die Säure in einem bestimmten Zusammenhange stehen *).]

*) Sowohl das Nelkenöl, als das Baldrianöl ist officinell. Beide haben wohl keine andere, als eine medicinische Anwendung. Das käufliche Nelkenöl wird zum grossen Theile aus den Stielen der Gewürznelken bereitet; da es jetzt billiger ist, wird es weniger verfälscht. Die Verfälschungen bestanden in geistiger Nelkentinctur, Harzlösung, Ricinusöl u. s. w. Erstere sind schon am spec. Gew. des Oeles, alle aber sehr leicht durch die Behandlung mit Alkalien zu erkennen, wodurch alles Fremdartige sogleich ausgeschieden wird; Harz würde sich zwar auch mit dem Alkali verbinden, aber die Verbindung ist nicht krystallinisch. — Vom Baldrianöl gilt dasselbe, auch hier wird durch das Verhalten zu Alkalien die Erkennung jeder Verfälschung sehr erleichtert.

Anm. des Uebers.

[13) **Zimmtöl und dessen Verwandte.** Der ächte Zimmt sowohl, als die sogenannte Zimmtcassie und die Zimmtblüthen oder Cassiablüthen liefern durch Destillation mit Salzwasser ein schweres, hellgelbes, in der Kälte gestehendes Oel von brennendem Geschmack, welches in Wasser schwer auflöslich ist, durch Oxydation an der Luft in Zimmtsäure, durch Behandlung mit Kali unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung in Benzoësäure übergeht, dessen Zusammensetzung also jedenfalls zu diesen beiden Säuren in einer gewissen Beziehung stehen muss. MULDER hat nachgewiesen, dass der verschiedene Ursprung dieses Oels durch unwesentliche Beimengungen allerdings geringe Abweichungen in Geruch, Geschmack und Farbe erzeugt, dass aber das eigentliche Oel stets dasselbe ist. Neuere Untersuchungen haben ferner gezeigt, dass das, was man bisher in den sogenannten Balsamen für Benzoësäure ansah, in den meisten Zimmtsäure ist, und dass diese Zimmtsäure sowohl, als das Harz dieser Balsame durch Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit auf das in diesen Balsamen noch zum Theil unzersetzt vorkommende Oel, welches wenigstens im Peru- und Tolubalsam identisch ist, entstehen. Eine Verwandtschaft dieses Oels zum Zimmtöl, oder gar ein wirkliches Beigemengtsein von Zimmtöl ist hiernach sehr wahrscheinlich — wenn wir auch der Angabe von FREMY, welcher wirklich Zimmtöl aus dem Oele des Perubalsams abgeschieden haben will, nicht glauben wollten. So wohl begründet nun auch diese allgemeinen Thatsachen erscheinen, so wenig hat man bis jetzt über die eigentliche Zusammensetzung des Zimmtöls und also auch die wahre Natur seiner Beziehungen zur Zimmtsäure und Benzoësäure ins Klare kommen können und dieser interessante Körper bietet noch manches zu lösende Problem dar. Der Grund der so sehr verschiedenen Angaben scheint ein doppelter zu sein: Einmal sind nämlich diese Oele, wie schon BLANCHET und SELL darzuthun sich bemühten, wahrscheinlich Gemenge wenigstens zwei verschiedener und noch nicht gehörig isolirter Oele in variabeln Verhältnissen; zweitens aber scheinen sie sich ganz besonders leicht zu verändern, so dass man höchst wahrscheinlich stets verschiedenartige Gemenge der unzersetzten Oele mit Produkten ihrer Veränderung vor sich gehabt hat. Es ist hiernach unmöglich, über die Richtigkeit der vorhandenen Angaben ein bestimmtes Urtheil zu fällen und wir müssen uns mit einer Relation der Facta begnügen.

Das spec. Gewicht des käuflichen Zimmtöls ist 1,035 nach LEWIS; wenig unter 0° erstarrt es; an der Luft färbt es sich dunkler. Bewahrt man es für sich, oder unter Wasser längere Zeit auf, so setzen sich Krystalle der früher mit Benzoësäure verwechselten, bereits S. 40 kurz beschriebenen **Zimmtsäure** ab. Durch Behandlung mit Aetzammoniak wird das Zimmtöl zähe und giebt eine Verbindung, welche an der Luft Ammoniak abgiebt. Diess ist ungefähr Alles, was man früher vom Zimmtöl wusste. BLANCHET

und Sell suchten nun zu zeigen, dass das käufliche Zimmtöl ein Gemenge zweier Oele sei, von denen das eine schwerer als Wasser sei und sich bei Behandlung des Oels mit Barytwasser mit dem Baryt zu einer unlöslichen Verbindung vereinige, während das andere leichte Oel dann auf dem Wasser schwimme. Sie fanden ihr Zimmtöl, dessen spec. Gewicht = 1,08 war, aus 81,4 C, 7,7 H, 10,9 O zusammengesetzt.]

Dieser Ansicht, nach welcher die verschiedenen Eigenschaften des käuflichen Zimmtöls sehr wohl von dem verschiedenen Verhältnisse der Gemengtheile abhängen können, stimmen Dumas und Peligot nicht bei, nach welchen alles käufliche Zimmtöl, sowohl das chinesische (billigere und nicht angenehm riechende), als das theure javanische, unrein ist. Sie stellten daher ihre Versuche mit einem aus bestem ceylonischen Zimmt durch Destillation mit Salzwasser dargestellten Zimmtöle an. Das durch Digestion mit Chlorcalcium entwässerte Oel bestand aus: 81 6 C, 6,2 H, 12,2 O, woraus die Formel $C_{18} H_{16} O_2$ construirt wird. — Dieses Oel, welches wie das käufliche durch Stehen unter Wasser oder an der Luft, oder durch Behandlung mit Sauerstoffgas Zimmtsäure bildet, verhält sich zu Chlor, Salpetersäure und Alkalien auf ganz eigenthümliche Weise. — Chlorgas bewirkt Anfangs in der Kälte unter Entwicklung von Salzsäure eine Bräunung des Oels; später tritt Entfärbung ein, die Masse wird dicker und die weitere Einwirkung muss nun durch künstliche Erwärmung unterstützt werden. In der Wärme erhält man nun Anfangs ein farbloses, mit Aetzkali krystallinisch erstarrendes Oel, später ein gelbliches Oel, welches sich zum Theil mit Kali verbindet (oder vielmehr damit Chlorkalium und benzoësaures Kali liefert), aber dabei einen chlorhaltigen Rückstand lässt, mit Ammoniak zu einer festen, aus Wasser krystallisirbaren Masse erstarrt, durch längeres Kochen mit Wasser Salzsäure und Benzoësäure liefert; zuletzt bleibt ein schwarzer Rückstand. Behandelt man die öligen Produkte dieser ersten Chlorbehandlung des Zimmtöls noch 4 — 5 mal auf gleiche Weise, so erhält man zuletzt ein Sublimat von langen Nadeln, welche aus kochendem Alkohol krystallisiren, sehr leicht schmelzbar und sublimirbar, durch Schwefelsäure und Ammoniak nicht veränderlich sind.

Dieser Körper — von Dumas und Peligot Chlorocinnos genannt — besteht aus 39 9 C, 1,9 H, 52.7 Cl, 5,5 O = $C_{18} H_8 Cl_8 O_2$. In jenen öligen Zwischenprodukten ist offenbar ein noch nicht isolirter dem Chlorbenzoyl analoger Körper, Chlorcinnamyl von D. und P. genannt, oder, wie neuere Untersuchungen darzuthun scheinen, vielmehr Chlorbenzoyl selbst vorhanden; letztere Ansicht erklärt wenigstens das Verhalten der Zwischenprodukte genügend und die bekannte Thatsache von der Ueberführung der Zimmtsäure durch Salpetersäure und Chlorcalcium in Benzoësäure, so wie das weitere Verhalten des Zimmtöls sprechen für einen nahen Zusam-

menhang des Zimmtöls mit der Benzoësäure und ihrem Radikale. — Behandelt man Zimmtöl mit kalter Salpetersäure, so gesteht es zu einer gelblichen krystallinischen (bei käuflichem Oele oft nur butterartigen, mit einem öligen Körper, sicher dem zweiten Oele von Blanchet und Sell, verbundenen) Masse, welche durch Wasser zersetzt wird und an der Luft unter Bildung von Salpetergas und Bittermandelöl zerfliesst. Sie besteht aus 56,5 C, 5,6 H_6 6,8 N, 31,1 O — was von der daraus deducirten Formel $C_{18} H_{14} O_2 + N_2 O_5 + Aq$ ziemlich bedeutend abweicht. In der Hitze wird das Zimmtöl schnell unter Bittermandelgeruch und Bildung von Benzoësäure zersetzt. — Trocknes Salzsäuregas wird unter Grünfärbung und Verdickung von Zimmtöl absorbirt. Die Verbindung enthält 21,2 p. C. Salzsäure, was der Formel $C_{18} H_{14} O_2 + Cl_2 H_2$ gut entspricht — Ammoniakgas wird ebenfalls absorbirt und es entsteht eine feste, pulverisirbare, durch Luft und Wasser unveränderliche, in Alkohol und Aether lösliche, in seidenartigen Büscheln krystallisirbare Verbindung, welche 11 p. C. Ammoniak enthält, was der Formel $C_{18} H_{14} O_2 + N_2 H_6$ ebenfalls gut entspricht. — Aetzkalilösung schien in der Kälte nach D. und P. keine andere Einwirkung auf das Zimmtöl zu haben, als dass die etwa vorhandene kleine Menge von Zimmtsäure gesättigt wurde. In der Hitze bildete sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas und schwachem Bittermandelölgeruch ein Salz, welches D. und P. für zimmtsaures Kali halten. Es ist aber nach Mulder vielmehr benzoës. Kali. — Längeres Kochen von Zimmtöl mit Chlorcalcium bewirkt Bildung von etwas benzoës. Kalk.

Auf diese Beobachtungen gründeten Dumas und Peligot die Annahme, das Zimmtöl möge wohl die Wasserstoffverbindung eines Radikals $C_{18} H_{14} O_2$ sein; es wäre demnach Cinnamylwasserstoff, die Zimmtsäure Cinnamyloxyd, der in den Zwischenprodukten der Chlorbehandlung enthaltene Körper Chlorcinnamyl u. s. w. Zu dieser Annahme gab wohl die weiterhin zu erwähnende schöne Theorie der Benzoylverbindungen Anlass. Es ist indessen schon oben gezeigt worden, dass das sogenannte Chlorcinnamyl viel wahrscheinlicher Chlorbenzoyl ist und dass sich bei Behandlung von Zimmtöl mit Kali unter Wasserstoffentwicklung nicht Zimmtsäure, sondern Benzoësäure bildet. Jene Annahme hat also noch wenig Halt. Die Verwandtschaft des Zimmtöls zu den Benzoylverbindungen, welche nach dem angegebenen Verhalten so klar ist, übersahen jedoch auch D. und P. nicht und geben selber an, dass sich das Zimmtöl auch als Verbindung von Benzoyl mit einem Kohlenwasserstoffe ansehen lasse $= C_{14} H_{10} O_2 + C_4 H_6$.

(In dieser letzteren Beziehung sind nun namentlich die neueren Untersuchungen von Mulder interessant. Dieser Chemiker zeigte zuerst, dass alles käufliche Zimmtöl (ceylonisches, javanisches, chinesisches, Oel der ostindisch-holländischen Compagnie), sowie das Cassiarinden- und Cassiablüthenöl gleich zusammengesetzt sei; er fand aber den Wasserstoffgehalt

bedeutend grösser, als Dumas und Peligot; die Zusammensetzung ist nach ihm 81,99 C, 7,29 H, 10,82 O, woraus die Formel $C_{20} H_{22} O_2$ deducirt wird. Indessen gaben Versuche über die Menge des vom Oele absorbirten Salzsäure- oder Ammoniakgases keine hinreichend constanten Resultate, um das Atomgewicht sicher bestimmen zu können. Jedoch zeigt das obige Resultat, dass das Verhältniss des Zimmtöls zur Zimmtsäure kein so einfaches sein kann, als Dumas und Peligot annahmen Die Zusammensetzung der Zimmtsäure fand Mulder ganz wie jene. Das Verhalten des Zimmtöls zu Kali hat Mulder genauer studirt. Nach ihm löst schwache Kalilauge das ganze Zimmtöl ohne Trennung in zwei Bestandtheile auf, dabei bildet sich ein braunes Oel und Bittermandelöl. Destillirt man das Zimmtöl mit starker Kalilauge, so entwickelt sich Wasserstoff, es destillirt ein nach Zimmtöl und Bittermandelöl riechendes Oel über und es bleibt ein mit Kohle gemengter Rückstand, welcher durch Destillation mit Schwefelsäure ein Sublimat von Benzoësäure liefert, also benzoësaures Kali enthält. Das übergehende Oel ist ein Gemenge von unzersetztem Zimmtöl mit Bittermandelöl und wahrscheinlich noch andern Produkten; wenn man es daher wieder mit Kali destillirt, so erhält man jedesmal wieder Benzoësäure und ein Destillat von etwas anderer Zusammensetzung, als das erste. Alle diese Resultate sind erklärbar durch die Annahme, dass das Zimmtöl eine Verbindung von Benzoyl mit einem Kohlenwasserstoffe sei. Die Bildung der Zimmtsäure würde aber dann noch ihre Erklärung erwarten. Bei trockner Destill. giebt jedoch das Zimmtöl nur ein dem Benzin isomer., nicht identisches, Oel; welches auch von Marchand durch Destill. der Zimmtsäure mit Kalk erhalten worden zu sein scheint.

Berzelius giebt an, dass das Zimmtöl bei längerer Aufbewahrung Krystalle eines Stearoptens absetze, welche gross, farblos, bei gelinder Wärme schmelzbar, bei hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung und Braunfärbung destillirbar sind, anfangs talgartig, später brennend schmecken, nach Zimmtöl und Vanille riechen, sich in Alkohol lösen und bei Verdampfung desselben in Gestalt öliger, allmählig krystallinisch erstarrender Tropfen zurückbleiben. Von Schwefelsäure wird der Körper mit rothgelber Farbe gelöst, in der Wärme zersetzt. Salpetersäure giebt unter Gasentwicklung eine Auflösung, aus welcher Wasser eine braune, zähe, sehr bitter und brennend schmeckende Substanz niederschlägt. In kochender Essigsäure löst sich der Körper unverändert auf. Mit Alkalien giebt er milchige, durch Säuren fällbare Lösungen, beim Kochen tritt Zersetzung ein; Ammoniak wirkt zersetzend, indem sich eine pulverförmige Substanz absetzt und eine braune Lösung entsteht. Die Krystalle reagiren sauer, was nach Berzelius nur von einer kleinen Menge anhängender Säure herrührt. — Mulder giebt jedoch an, dass er die rohe aus Zimmtöl abgesetzte Zimmtsäure stets mit einem Harze verbunden gefunden habe, aus dem sie durch Kochen mit Wasser ausgezogen

werden muss. Ist dieses sogenannte Stearopten eine solche harzige Zimmtsäure? — Das Harz ist nicht näher untersucht.

Wenn man nach Arjohn Jod, Jodkalium und Zimmtwasser mischt, so bildet sich ein broncefarbiger, prismatisch-krystallinischer, metallglänzender Niederschlag, welcher sich in Alkohol und Aether unverändert löst, durch Wasser in Jodkalium und ein Gemenge von Jod und Zimmtöl geschieden wird, bei 27 — 28° schmilzt, in höherer Temperatur zersetzt wird. Durch Behandlung mit Wasser und Zink oder Eisen, oder mit Kali wird Zimmtöl abgeschieden; Destillation mit Aetzkali liefert ein saures Destillat. Der Körper enthält 60 Zimmtöl, 28 Jod, 12 Jodkalium *)].

[So wie nach dem Bisherigen mit dem Zimmtöl das Zimmtblüthenöl und das Zimmtcassienöl vollkommen übereinstimmen, obgleich sie ganz andern Ursprungs sind, wird vielleicht auch die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dass das Oel des weissen Zimmts und das sogenannte Massoyöl (aus der Rinde des *Cinnamomum Burmanni*) analog sein mögen, insofern diese Rinden dem Zimmt sehr nahe stehen. Das Massoyöl besteht nach Bonastre aus zwei Oelen, von denen das eine schwerer als Wasser ist; beide schmecken brennend, sind in Alkohol, Aether und Essigsäure löslich, werden von Salpetersäure hochroth gefärbt. Das schwere Oel verbindet sich mit Alkalien. Das Oel des weissen Zimmts ist dunkelgelb, schwerer als Wasser, sonst nicht untersucht. — Die Oele der Cascarille und der eigentlichen Wintersrinde (von *Drymis Winteri*), sonst dem Zimmt ziemlich ähnlichen Rinden, sind dagegen leichter als Wasser, riechen mehr kampherartig, setzen an der Luft Stearoptene ab; das erstere ist grünlich, zuweilen blau gefärbt.]

[Dieser Familie von ätherischen Oelen schliessen sich nun die in den Balsamen enthaltenen Oele unmittelbar an. Unter Balsamen verstehen wir

*) Das Zimmtöl hat eine nicht unbedeutende medicinische Anwendung, namentlich in Form seiner verschiedenen Auflösungen als destillirtes Zimmtwasser, Zimmttinctur u. s w. Es ist sowohl das eigentliche, in Ostindien aus den Zimmtrindenabfällen durch Destillation mit Salzwasser bereitete, sehr theure Zimmtöl, als das weit billigere Oel aus der Rinde und den Blüthen der *Cassia cinnamomea*, welches sich in Geschmack und Geruch etwas von jenem unterscheidet, officinell. Oft mag ersteres mit letzterem verfälscht werden. Indessen ist oben gezeigt worden, dass beide identisch sind. Diess wird auch indirect dadurch anerkannt, dass an mehrern Orten gestattet ist, dem ächten Zimmt und seinen Präparaten, wo es nicht ausdrücklich anders bezeichnet wird, den Cassiazimmt und dessen Präparate zu substituiren. Etwaige Verfälschung dieser Oele mit Zimmttinctur wird sich durch das Milchigwerden bei Vermischung mit Wasser zu erkennen geben.

Anm. des Uebers.

hier nur jene Gemenge von flüchtigem Oel und Harz, welche ausserdem fertige Zimmtsäure, die man sonst für Benzoësäure hielt, enthalten; demnach nur den Perubalsam, Tolubalsam und flüssigen Storax. Terpentin, Copaivbalsam, Meccabalsam, *Vernix chinensis* bilden eine andere Familie, welche keine freie Säure enthält. An diesem Orte soll übrigens nur das angeführt werden, was die Verwandtschaft der Balsame zum Zimmtöl begründet — denn die zum Theil sehr unvollständigen Beobachtungen über das Verhalten der Balsame als Ganzes werden unter den Harzen, deren erste Abtheilung die Balsame bilden, folgen.

Der **Perubalsam** giebt nach Lichtenberg schon durch blosse Destillation ein dünnes, farbloses, ätherisches Oel; indessen kommen spätere Beobachter darin überein, dass das Oel des Balsams nur dann rein erhalten werden kann, wenn man es durch Verseifung von den andern anwesenden Stoffen befreit. Stoltze hat diese Methode zuerst angewendet und sie ist jedenfalls geeignet, ein reineres Produkt zu geben, als die andere von Stoltze vorgeschlagene Methode, den Perubalsam mit Baumöl zu behandeln das Baumöl dann mit Alkohol zu digeriren und die alkoholische Lösung mit kohlensaurem Kali zu sättigen. Stoltze's Oel ist sehr gefärbt, macht Fettflecke, hat ein spec. Gew. = 1,084, ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, brennt nicht ohne Docht, löst sich in Wasser gar nicht, sehr gut in absolutem Alkohol, Aether und Oelen. Von starken Säuren wird es zersetzt; Salpetersäure bildet eine den fetten Säuren analoge Säure (sicher Zimmtsäure oder Benzoë äure). Mit Kali verbindet sich das Oel und wird dann durch Säuren sehr verändert ausgeschieden. Die neuern Untersuchungen von Richter, Plantamour und Fremy haben die Kenntniss dieses Oeles sehr erweitert. Richter verseifte 4 Theile Perubalsam mit 1 Theile Kali und 1 Th. Wasser, löste die gebildete Seife in 3 Th. Wasser und schied das sich zu Boden setzende Oel ab. Dasselbe war gelblich, schwerer als Wasser, von sehr hohem Kochpunkt, nicht ohne alle Zersetzung destillirbar. Das destillirte Oel nimmt mit der Zeit einen Bittermandelölgeruch an, wenn es mit Kalilauge gemengt wird. Rauchende Salpetersäure entwickelt denselben Geruch. Durch öftere Behandlung mit Alkohol schied Richter dieses Oel in ein schwerlösliches (**Myroxylin**) und ein leichtlösliches (**Myriospermin**). Jenes ist hellgelb, krystallisirt für sich bei 5°, aus der alkoholischen Lösung bei 5°, hat ein spec. Gew. = 1,111, wird durch rauchende Salpetersäure wieder in ein Oel verwandelt und giebt bei Behandlung mit Kali ein Harz und eine Säure. Das leichtere Oel ist stark lichtbrechend, weiss, erstarrt für sich erst bei — 10°, krystallisirt nur aus wässerigem Alkohol in der Kälte, giebt mit Kali ebenfalls Harz und eine andere Säure. — Die beiden Säuren nennt der Verf. **Myroxylinsäure** und **Myriospermin-säure**; sie werden sich beide sicher auf Zimmtsäure oder Benzoësäure

zurückführen lassen. — PLANTAMOUR untersuchte das durch Verseifung des Perubalsams mit Kaliüberschuss erhaltene, durch Schütteln mit Wasser, Verdampfen des Wassers, mehrmaliges Wiederauflösen in Alkohol und Digestion mit Chlorcalcium gereinigte Oel. Er fand, dass dasselbe durchaus homogen — nicht durch Rectification in verschiedene Antheile trennbar und aus 80,6 C, 6,2 H, 13,2 O = $C_{16} H_{15} O_2$ zusammengesetzt sei. Mit alkoholischer Kalilösung gab dieses Oel wieder eine krystallinische, hellgelbe, wohlriechende Seife, deren concentrirte wässerige Lösung, für sich destillirt, zuerst ein schweres, weisses, stark lichtbrechendes Oel gab; der Rückstand, durch Salzsäure zersetzt, lieferte dann Zimmtsäure. Mit Chlor und Ammoniak verband sich das Perubalsamöl ebenfalls. — FREMY hat diese Resultate von PL. bestätigt. Wenn man nach ihm die alkoholische Lösung des Perubalsams mit alkoholischer Kalilösung vermischt, so fällt zimmtsaures Kali und eine Harzseife nieder und Wasser scheidet dann aus der Lösung ein röthlichbraunes, Papier beflieckendes, schweres, in Wasser unlösliches, nicht ohne Zersetzung destillirbares Oel, welches aus 79,66 C, 5,87 H, 14,47 O = $C_{72} H_{65} O_{10}$ besteht. Dieses Oel, Cinnaméin genannt, erstarrt mit Kalilauge zu einer Masse, welche sich in Wasser unter Abscheidung eines leichten, weissen Oeles, Peruvin (aus 79,5 C, 9,0 H, 11,5 O = $C_{18} H_{21} O_2$ bestehend) auflöst. Säuren scheiden aus der Lösung Zimmtsäure ab. Nimmt man statt Kalilauge Aetzkali in Stücken, so entwickelt sich wie beim Zimmtöl Wasserstoff und Benzoësäure wird gebildet. Chlor erzeugt Chlorbenzoyl. — Das Cinnaméin setzt einige Grade unter 0 eine krystallinische, neutrale, schmelzbare Substanz ab, welche aus 82,1 C, 5,9 H, 12,0 O besteht, also mit dem Zimmtöl, nach DUMAS Analyse, übereinkommt. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Cinnaméin in ein Harz.

Diese Resultate, welche den Zusammenhang zwischen Zimmtsäure und Balsamen deutlich genug zeigen, sind für Tolubalsam ganz dieselben. Vom flüssigen Storax hat neuerdings MARCHAND nachgewiesen, dass auch er keine Benzoësäure, sondern Zimmtsäure enthalte, daher sich auch von dem Oele dieses Balsams, welches noch sehr wenig untersucht ist, ein ähnliches Verhalten vermuthen lässt.]

[14) Oel der *Spiraea ulmaria*. PAGENSTECHER bemerkte zuerst, dass das in manchen Gegenden als *diaphoreticum* statt der *Aq. flor. Sambuci* gebräuchliche destillirte Wasser der Blüthen von *Spiraea ulmaria* von Eisenoxydsalzen kirschroth gefärbt werde; Alkalien, alkalische Erden benehmen dem Wasser unter Gelbfärbung seinen Geruch; ein Gleiches thun viele Metalloxyde und Metallsalze unter Bildung meist gelber Niederschläge. Das mit Alkalien oder Erden versetzte Wasser lässt beim Abdampfen einen gelben Rückstand, dessen Lösung die characteristische Färbung mit Eisenoxydsalzen sehr deutlich zeigt. Chlorgas trübt das Wasser, benimmt ihm seinen Geruch

und bewirkt zuletzt Ausscheidung einer gelben krystallinischen Substanz, welche sich durch Pressen zwischen Fliesspapier in eine rothe Flüssigkeit und weisse, in Wasser nicht, in Alkalien mit gelber Farbe lösliche Blätter zerlegen lassen. Brom bewirkt ebenfalls die Bildung eines krystallinischen Produkts. — Einige Versuche mit den wenigen aus dem Wasser abgeschiedenen Oeltropfen zeigen bald, dass das ätherische Oel die Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens sei. Dieses Oel ist daher theils von PAGENSTECHER, ganz besonders aber zweimal von LÖWIG genau untersucht worden und dem neuesten Stande dieser Untersuchungen nach gilt über dieses interessante Oel folgendes: Das Oel, wie es sich in geringer Menge aus dem destillirten Wasser von selbst abscheidet, ist gelblich, schwerer als Wasser, erstarrt bei — 20° und kocht bei 85°. Es besteht noch aus zwei verschiedenen Oelen, von denen nur das eine jenes merkwürdige Verhalten zu Basen zeigt. Ausserdem ist noch ein krystallinischer, saurer Körper in sehr geringer Menge anwesend. Man trennt diese Bestandtheile am besten, wenn man aus dem mehrmals cohobirten destillirten Wasser der Spiräablüthen durch Schütteln mit Aether das Oel vollständig auszieht, die ätherische Lösung mit Kalilauge behandelt, dann den Aether abscheidet und verdunstet. Dabei bleibt das indifferente Oel zurück; die alkalische Flüssigkeit, mit Phosphorsäure destillirt, giebt zuerst das saure Oel und zuletzt ein nadelförmiges Sublimat. Von diesem letzteren ist nur so viel bekannt, dass es sauer reagirt, in Wasser schwer löslich ist, nicht auffallend riecht oder schmeckt, viel Sauerstoff und wahrscheinlich auch Stickstoff enthält.

Das indifferente Oel, der Masse nach fast eben so viel, als das saure betragend, gesteht in der Kälte nur zum Theil, ist also wahrscheinlich noch zusammengesetzt, es riecht dem Honig ähnlich und scheint namentlich den Geruch des Spiräawassers zu bedingen. Chlor wirkt heftig darauf und erzeugt unter Salzsäureentwicklung eine grünliche Verbindung. Das Oel besteht aus 71,2 C, 10,4 H, 18,4 O = $C_{10} H_9 O_2$.

Das saure Oel oder die Spiräasäure kann nur dadurch vollkommen rein erhalten werden, dass man es nochmals an Kali bindet, zur Trockne verdunstet, durch Destillation mit Phosphorsäure wieder abscheidet, und über Chlorcalcium trocknet. Es ist hellgelb, erstarrt bei sehr niederer Temperatur, kocht bei 160 — 170°, ist mit russender Flamme brennbar. Die Dämpfe färben Lackmus erst grün und bleichen es dann — die wässerige Lösung röthet Lackmus vor der Bleichung. An der Luft, oder in Sauerstoffgas verändert sich das Oel nicht, selbst bei anwesender Feuchtigkeit. Durch glühendes Eisen werden die Dämpfe des Oels zersetzt, es bildet sich aber weder Blausäure, noch Ammoniak. Mit Kalium verbindet sich das Oel unter Wasserstoffentwicklung, mit Alkalien und Erden direct; aus diesen gelben Verbindungen wird es durch Säuren unverändert abgeschieden. Kohlensaure

Alkalien färben die Lösung des Oels zwar gelb, aber verlieren keine Kohlensäure. Von concentrirter Schwefelsäure wird es verkohlt. Chlor, Brom und Salpetersäure geben damit interessante, sich als Säuren verhaltende Produkte. Das saure Oel besteht nach Löwig's neuester Analyse aus 67,7 C, 5,3 H, 27,0 O = $C_{13} H_{12} O_4$.

Von den Verbindungen des Oels mit Alkalien sind mehrere genauer untersucht. Spiräasaures Ammoniak bildet sich durch Behandlung des sauren Oels mit Aetzammoniak in der Wärme. Es ist ein hellgelbes, krystallinisches, geschmackloses, schwach rosenartig riechendes Pulver, welches sich durch Feuchtigkeit, selbst bei Luftausschluss, allmählig zersetzt, dabei schwarz wird, Ammoniak und Rosenölgeruch entwickelt. Es schmilzt bei 115° und ist bei wenig höherer Temperatur unzersetzt flüchtig; in Wasser löst es sich wenig, gut in absolutem Alkohol, aus dem es beim Erkalten in Nadeln krystallisirt. Mit Kali entwickelt es noch etwas anhaltender Erwärmung Ammoniak. Säuren scheiden das saure Oel ab. Es enthält 13,52 p. C. Ammoniak. Spiräasaures Kali und Natron bilden kleine, strohgelbe, an der Luft ebenfalls feucht und schwarz werdende, in Wasser schwer lösliche Krystalle. Die Salze der Erden erhält man am besten, wenn man die wässerige Lösung des sauren Oels mit der wässerigen Auflösung der Erden schüttelt und die erhaltenen gelben, schwerlöslichen Verbindungen abwäscht und bei 100° trocknet. Das Barytsalz enthält dann 39,6 Baryt, 42,9 C, 3,0 H, 14,4 O = $C_{13} H_{10} O_3$ + Ba O. Die Metallsalze erhält man durch Fällung des Ammoniak-, Kali- oder Barytsalzes mit Metallsalzen; sie sind meist unlöslich. Das Eisenoxydsalz ist in Wasser mit kirschrother Farbe löslich, daher Spiräawasser durch Eisensalze blos gefärbt, aber erst nach Ammoniakzusatz gefällt wird. Das Kupferoxydsalz ist grasgrün — auch durch Schütteln von Spiräawasser mit Kupferoxydhydrat darstellbar, aber in letzterem Falle basisch. Dagegen wird Spiräawasser ohne Ammoniakzusatz nicht durch Kupfersalze gefällt. Das neutrale Kupfersalz enthält 26,75 p. C. Kupferoxyd. Das Bleioxydsalz, von dessen Bildung wieder das vorige gilt, ist hellgelb; bei 160° getrocknet enthält es 65,7 Bleioxyd, 24,0 C, 1,7 H, 8,6 O = $C_{13} H_{10} O_3$ + 2 Pb O. Zinkoxyd giebt direct eine gelbe Verbindung, Quecksilberoxyd nur durch doppelte Zersetzung. Silberoxyd giebt durch Digestion mit dem sauren Oele oder seiner Lösung eine schwarzbraune, detonirende Verbindung. Durch doppelte Zersetzung erhält man einen strohgelben Niederschlag, welcher sich aber durch das Waschen oder durch Erwärmung mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt. — Diese Resultate gestatten eine doppelte Erklärung. Entweder ist die freie Säure ein Hydrat = $C_{13} H_{10} O_3$ + $H_2 O$, welches bei Verbindung mit Basen sein Wasser abgiebt, oder sie ist eine Wasserstoffsäure = $C_{13} H_{10} O_4$ + H_2, Spiroylwasserstoff, demnach die Salze der-

selben Spiroylmetalle, wobei $C_{13}H_{10}O_4$ das nicht isolirte, Spiroyl genannte, den Salzbildern der anorganische Chemie analoge Radikale ist. Die Verbindung mit Kalium unter Wasserstoffentwicklung passt für beide Ansichten. Dagegen spricht das Verhalten zu Chlor mehr für die letztere.

Behandelt man nämlich wasserfreie Spiräasäure langsam mit trocknem Chlorgas, so entsteht unter Entwicklung von Salzsäure eine weisse, krystallinische, unter 100° schmelzbare, ohne Veränderung in Nadeln sublimirbare Masse, welche sich in Alkohol und Aether löst, aber nicht in Wasser, mit Alkalien lösliche, mit Erden und Metalloxyden unlösliche, neutrale, meist gelbe Verbindungen giebt, aus denen Säuren den Körper unverändert abscheiden. Dieser Körper besteht, sowohl in seinen Verbindungen mit Alkalien als für sich, aus 52,5 C, 3,6 H, 23,2 Cl, 20,7 $O = C_{13}H_{10}O_4Cl_2$, d. h. er ist gleich Spiroylwasserstoff, in dem 2 Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind. Lorwio nennt ihn Chlorspiroyl oder Chlorspiroylsäure.

Schon Pagenstecher hatte beobachtet, dass man bei Behandlung des Spiräawassers mit Chlor neben der weissen krystallinischen Verbindung, welche die oben erwähnte ist, noch eine rothe, dickflüssige erhält. Diese, in Wasser etwas lösliche Substanz giebt mit Alkalien und Erden rothe Verbindungen und enthält mehr Chlor und weniger Wasserstoff, als die vorige.

Brom bildet mit der Spiräasäure zuerst ebenfalls unter Bromwasserstoffentwicklung eine weisse, nadelförmige, in jeder Beziehung dem Chlorspiroyl analoge Verbindung. Hier findet jedoch kein solches abweichendes Verhalten des Spiräawassers statt. Durch Behandlung mit noch mehr Brom kann man aus diesem Bromspiryl noch zwei andere weisse krystallinische Verbindungen mit grösserem Bromgehalte darstellen, von denen sich die erstere noch als Säure verhält, die bromreichste aber, durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol ausgezeichnet, mit Alkalien keine Verbindungen einzugehen scheint.

Jod wird von Spiräasäure in grosser Menge ohne Entwicklung von Jodwasserstoff mit schwarzbrauner Farbe gelöst. Durch Destillation von Chlor- und Bromspiroyl mit Jodkalium soll jedoch ein dunkelbraunes, leicht schmelzbares Jodspiroyl erhalten werden.

Behandelt man Spiräasäure bei mässiger Wärme mit nicht zu starker Salpetersäure, so bildet sich, bei gehöriger Vorsicht ohne Gasentwicklung eine Lösung, welche beim Erkalten gelblichweisse Krystalle abscheidet. Diese Krystalle werden an der Luft feucht und tiefgelb, schmecken und riechen fast gar nicht, schmelzen unter 100°, sind leicht, aber nicht ohne alle Veränderung destillirbar, lösen sich in Wasser nicht, aber leicht in Alkohol, Aether und Salpetersäure. Die alkoholische Lösung, aus welcher der Körper in goldgelben Nadeln krystallisirt, färbt Lakmuspapier gelb. Der Körper verhält sich als eine Säure, ist daher Spiroylsäure oder Nitrospiroyl-

säure genannt worden. Die Salze der Alkalien sind gelb, in Wasser und Alkohol löslich, krystallisirbar; auch das Barytsalz ist löslich. Die Lösungen werden von Eisenoxydsalzen kirschroth gefärbt, von Bleizucker gelb, von Kupfersalzen grün gefällt. — Mit Kalium detonirt die Spiroylsäure in der Wärme heftig. — Die Spiroylsäure besteht für sich und in den Salzen (das Barytsalz enthält 32,9, das Bleisalz 84,7 p. C. Basis) aus 49,8 C, 3,8 H, 8,0 N, 38,4 O = $C_{13} H_{10} O_8 N_2$ oder $C_{13} H_{10} O_3 + N_2 O_5$. — Es ist bereits früher erwähnt worden, dass Berzelius, ehe er die neueste Analyse Loewig's kannte, diese Säure schon für stickstoffhaltig erklärte und vermuthete, sie sei mit der Mekoninsalpetersäure identisch; vergl. S. 133.

Behandelt man Spiräasäure mit rauchender Salpetersäure, so geht die Einwirkung weiter, man erhält eine bittere, tiefgelbe, butterartige, destillirbare Masse, welche sich auch mit Wasser überdestilliren lässt. Aus dem Destillationsrückstande erhält man dann durchsichtige, farblose, nicht näher untersuchte Krystalle

Beim Salicin, S. 288, ist erwähnt worden, dass Piria durch Destillation desselben mit Braunstein und Schwefelsäure unter andern ein eigenthümliches Oel erhielt, welches er, ohne Loewig's Arbeit über Spiräöl zu kennen, untersuchte. Dumas fand durch Vergleichung die Uebereinstimmung auf. In der That kommt das Oel des Salicins mit der Spiräsäure in Ansehen, Geruch, Löslichkeitsverhältnissen, Verhalten zu Eisensalzen, zu den Basen, zu Chlor-, Brom- und Salpetersäure vollständig überein. Indessen will Piria, welcher übrigens aus diesem Verhalten ebenfalls schloss, dass das Oel des Salicins eine Wasserstoffsäure sei und es Salicylwasserstoff nannte (Salicyl = $C_{14} H_{10} O_4$), die Zusammensetzung = $C_{14} H_{10} O_4 + H_2$ und so analog auch das Chlorsalicyl und die Salicylmetalle um ein Atom Kohlenstoff reicher gefunden haben. Dumas behauptet auch, dass ihm eine Analyse des Chlorspiroyls 53,0 Kohlenstoff und 3,2 Wasserstoff ergeben habe. Das Produkt der Behandlung mit Salpetersäure soll, bei übrigens gleichen Eigenschaften wie die Spiroylsäure, nach Piria = $C_{14} H_6 N_2 O_{12}$ sein. — Bei Behandlung mit Aetzkali in Ueberschuss, soll das Oel des Salicins unter Entwicklung von Wasserstoff in eine andere Säure = $C_{14} H_{10} O_5$ übergehen. — Das Chlorsalicyl erleidet nach Piria durch Behandlung mit trocknem Ammoniakgas eine eigenthümliche Veränderung; es verwandelt sich unter Wasserbildung in einen gelben Körper, dem sich durch Wasser kein Salmiak entziehen lässt und der in Berührung mit verdünnten Säuren und Alkalien wieder in Ammoniak und Chlorsalicyl übergeht. Piria nennt ihn Chlorosamid. — Diese Differenzen wären also auch noch auszugleichen.

Die zuletzt angeführten Beobachtungen machen es wahrscheinlicher, dass auch die Spiräasäure nicht als solche in der Pflanze vorhanden sei, sondern erst bei der Destillation gebildet werden.

III. Aetherische Oele, welche nachweisbar noch nicht in den Pflanzen vorhanden sind, sondern erst gebildet werden.

[Wenn gleich bereits in den vorhergehenden Abschnitten, namentlich dem letzten, mannichfache Beobachtungen darauf hindeuteten, dass auch viele der bisher beschriebenen Oele wenigstens nicht ganz so, wie wir sie kennen, in den Pflanzen gebildet sein mögen, so ist doch bei den folgenden Oelen erwiesen, dass sie sich erst in Folge gewisser Processe bilden. Bei den ersten beiden Familien geschieht diese Bildung aus einem in der Pflanze bereits vorhandenen Körper — der allein dieser Umwandlung fähig ist — durch Vermittlung des Wassers und eines andern, ebenfalls allein der Erregung dieser Umwandlung fähigen Körpers, welcher von der Natur mit jenem gerade in den betreffenden Pflanzentheilen so vereinigt worden ist, dass es eben nur noch des Wassers bedarf, um die Bildung des Oeles zu vermitteln. Die letzte Familie der hieher gehörigen Oele verdankt ihre Entstehung der Gährung. — Es wird nun des Verständnisses und der Kürze wegen nöthig sein, jene Körper, welche bei der Bildung dieser Oele wesentlich concurriren, hier mit abzuhandeln, obgleich sie den ätherischen Oelen nichts weniger als ähnlich sind. Diess hat auch um so weniger zu bedeuten, als sie sämmtlich ihrem sonstigen ziemlich indifferenten Verhalten nach sich dem Eiweiss und ähnlichen Körpern anschliessen und ihre hauptsächliche Bedeutung vor der Hand eben nur in der besonderen Beziehung zu den abzuhandelnden Oelen steht.

[Blausäurehaltige ätherische Oele. Die bittern Mandeln, die Blätter und Samenkerne des Kirschlorbeers, der Pfirsiche, die Samen der schwarzen Waldkirsche, die Rinde und die Blüthen des *Prunus Padus* geben bei Destillation mit Wasser ein Destillat, welches nach Blausäure riecht und nach allen Reactionen auch eine gewisse Menge Blausäure — daneben aber noch ein ätherisches Oel enthält, welches sich durch merkwürdige Eigenschaften auszeichnet. Die medicinische Wichtigkeit dieser destillirten Wässer hat sie schon seit lange zum Gegenstande mannichfacher Untersuchungen gemacht. Die von Robiquet und Boutron-Charland zuerst gemachte Beobachtung, dass weder die Blausäure, noch das ätherische Oel in den bittern Mandeln praexistire*), sondern erst bei der Destillation mit Wasser gebildet werde und zwar wahrscheinlich auf Kosten einer durch Weingeist aus den Mandeln ausziehbaren Substanz, des Amygdalins, gab den Anstoss zu einer Reihe schätzbarer Untersuchungen von Liebig und Woehler und von Winckler in mehr theoretischer, von Geiger und Geiseler in rein praktischer Hinsicht, deren Resultate wir hier mitzutheilen haben. Da es zu weit führen würde, die ganze Reihe dieser Untersuchungen chronologisch wiederzugeben,

*) Was allerdings, wie man weiter unten sehen wird, von Winckler neuerdings wieder in Zweifel gezogen wird. Anm. des Uebers.

werden wir zunächst die mit bittern Mandeln, welche fast allein Gegenstand der Untersuchung waren, erhaltenen Resultate aufführen, dann die Versuche mit den andern genannten Stoffen und hierauf einiges Allgemeine folgen lassen. Wir werden dabei meist einen der historischen Entwicklung entgegengesetzten Gang befolgen d. h. die bei diesen Versuchen erhaltenen einzelnen merkwürdigen Stoffe erst beschreiben und dann die Theorie der Processe geben müssen. Es ist schon oben erwähnt worden, dass hier eine Anzahl von Stoffen des Zusammenhangs wegen zur Sprache kommen muss, die den ätherischen Oelen gar nicht ähnlich sind.

a) Bittermandelöl (*huile des amandes amères, essence of bitter almonds, Ol. amygdalarum amararum*). Wenn man käufliche, also trockne bittere Mandeln zerquetscht und unter den späterhin für die Praxis anzugebenden Vorsichtsregeln mit Wasser destillirt, so erhält man ein völlig neutrales (nicht saures) destillirtes Wasser, welches sich gegen Reagentien im Allgemeinen wie eine wässrige Auflösung von Blausäure und dem weiterhin zu beschreibenden Bittermandelöl verhält. Man erhält ein gesättigteres Wasser, wenn man vorher aus den Mandeln das fette Oel abpresst (welches bei Anwendung trockner Mandeln ganz frei von Blausäure ist), ohne Zweifel, weil dadurch die Einwirkung des Wassers erleichtert wird. Erhitzt man die bittern Mandeln für sich, ohne Wasser, so erhält man weder Blausäure, noch Bittermandelöl; dagegen bilden sich diese schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsamer, in einer Emulsion von bitteren Mandeln. Behandelt man die Mandeln vor der Destillation mit Wasser mit kochendem Alkohol, so liefern sie kein Bittermandelöl mehr. Der Alkohol dagegen hat ausser Amygdalin einen süssen und einen harzartigen Stoff aufgenommen. Dagegen hat eine vorläufige Behandlung mit Aether keinen störenden Einfluss und der Aether nimmt nur fettes Oel auf. — Wenn man eine Auflösung des durch Alkohol ausgezogenen Amygdalins mit einer Emulsion von süssen oder vorher mit kaltem Alkohol behandelten bittern Mandeln vermischt und erwärmt, so erhält man eben so gut Blausäure und Bittermandelöl, als wenn man bittere Mandeln ohne weiteres angewendet hätte. Mischt man mit dem Amygdalin statt einer Mandelemulsion eine Auflösung des sogenannten Emulsins der Mandeln, welches in derselben die Stelle des Eiweisses vertritt, so ist der Effect derselbe; dagegen erhält man weder Blausäure, noch Bittermandelöl, wenn statt des Emulsins das Eiweiss aus Erbsen, Bohnen, frischen Pflanzensäften, Eiereiweiss, Kälberlab, Hefe, Diastase angewendet wird*). — In allen erwähnten Fällen kann nach Beendigung des Processes aus dem Rückstande kein Amygdalin mehr ausgezogen werden, noch ist man im Stande durch

*) Doch hat Robiquet neuerdings mit Diastase und Hefe, Simon mit Emulsin von Mohn-, Hanf- und Senfsamen auch den Zweck erreicht. A. d. U.

frisches Amygdalin den Process zu erneuern — wenn nicht das Emulsin in sehr grossem Ueberschuss vorhanden war. Dagegen kann man aus einer Bittermandelemulsion, selbst kurz nach Beginn des Processes noch durch Alkohol ein Coagulum von Emulsin fällen und aus der Flüssigkeit krystallisirtes Amygdalin erhalten. — Die Ausbeute von Bittermandelöl wird vermindert, wenn man die zerquetschten Mandeln entweder gleich in kochendes Wasser fallen lässt, oder gleich nach der Vermischung mit Wasser destillirt; die mit Alkohol gekochten bitteren Mandel geben auch mit Amygdalin kein Bittermandelöl mehr. — Die Bildung des Bittermandelöls hört auf, sobald alles vorhandene Wasser damit gesättigt ist. — Aus diesen Erfahrungen geht nun wohl soviel hervor, dass die trocknen bitteren Mandeln weder Blausäure noch Bittermandelöl fertig enthalten und dass die Bildung dieser Stoffe abhängt 1) von der Gegenwart des Amygdalins; 2) von der Gegenwart des nicht coagulirten und in Wasser gelösten Emulsins; 3) von einer gewissen Menge Wasser. Das Verständniss des Processes wird also zunächst von einer genauen Kenntniss des Amygdalins und Emulsins und der aus der Einwirkung beider auf einander entstehenden Produkte abhängen.

Amygdalin. Die Hauptfrage, ob dieser Stoff schon in den Mandeln gebildet sei, oder erst durch Einwirkung des Alkohols gebildet werde, muss, was die getrockneten bitteren Mandeln anlangt, dahin beantwortet werden, dass es nicht erst gebildet werde. Man erhält nämlich schon Amygdalin, wenn man eine frisch bereitete Emulsion von bittern Mandeln in der Kälte durch viel absoluten Alkohol fällt, das Coagulum abfiltrirt und auspresst, die Flüssigkeit einmal aufwallen lässt, noch einmal filtrirt und zur Krystallisation hinstellt. — Die Emulsion ganz frischer bitterer Mandeln liefert dagegen nach Winckler kein Amygdalin, woraus sich zu ergeben scheint, dass sich dasselbe erst beim Trocknen bilde und zwar wahrscheinlich aus denselben Stoffen, in die es dann durch Berührung mit Wasser und Emulsion wieder zerfällt. — Der Darstellungsweisen des Amygdalins giebt es dreierlei. Robiquet und Boutron-Charlard, so wie Liebig und Woehler ziehen dasselbe aus dem von fettem Oele befreiten bitteren Mandeln durch Auskochen mit sehr starkem Alkohol (94—95 p. C.). Dadurch gehen neben Amygdalin noch Zucker und Spuren von Gummi in die Auflösung über. Aus der klar filtrirten und von Oel getrennten Flüssigkeit setzt sich daher anfangs nur ein Theil des Amygdalins beim Erkalten ab. Der Rest muss durch Behandlung der eingeengten Mutterlauge mit Aether gefällt und nach dem Auswaschen des Aethers durch Wiederauflösen in heissem Alkohol gereinigt werden. Die Ausbeute ist so ungefähr 2½ p. C. — Die vorige Methode ist jedoch weniger geeignet, den Zucker ganz zu entfernen, daher haben Liebig und Woehler später selbst empfohlen, den alkoholischen Auszug der Mandeln zur Syrupsconsistenz abzudampfen, mit Wasser zu verdünnen, durch Hefe in Gährung

zu versetzen, nach beendigter Gährung zu filtriren, wieder zu concentriren, durch kalten Alkohol zu fällen und das ausgefällte Amygdalin durch Auspressen und Wiederauflösen zu reinigen — oder auch die gegohrene, eingedampfte Flüssigkeit geradezu mit Alkohol auszukochen und durch Erkalten krystallisiren zu lassen. — Schon WIDEMANN und DENK hatten darauf hingewiesen, dass man sich bei Darstellung des Amygdalins auch eines mehr verdünnten Weingeistes bedienen und den Aether ganz umgehen könne. WINCKLER hat in dieser Beziehung neuerdings folgende Methode angegeben: Man zerstösst die bitteren Mandeln gröblich, erwärmt sie in einem flachen Gefässe vorsichtig und presst das Oel ab; die fein zerstossene und gesiebte Kleie wird mit ihrem 5—6fachen Gewichte Alkohol von 85 p. C. ausgekocht noch heiss colirt, der Rückstand ausgepresst, wieder zerrieben, mit Weingeist befeuchtet, wieder ausgepresst. Die vereinigten und erkalteten Auszüge werden filtrirt, so weit abdestillirt, dass der Rückstand noch das halbe Gewicht der angewendeten Mandeln hat, von dem aufschwimmenden Oele abfiltrirt, im Wasserbade zur Syrupsdicke verdampft und an einen kühlen Ort gestellt. Die nach 2—3 Tagen erhaltene feste Masse wird durch Uebergiessen mit Weingeist von 80 p. C. und Umrühren vom Zucker getrennt, das Amygdalin abfiltrirt, mit kaltem Weingeist gewaschen und mehrmals aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Die Ausbeute an reinem Amygdalin beträgt aber kaum 2 p. C.

Das aus Alkohol krystallisirte Amygdalin bildet weisse, perlmutterglänzende Schüppchen (in unreiner Gestalt warzenförmige Gruppirungen); es ist geruchlos, schmeckt anfangs süsslich, später bitterlich, verändert sich an der Luft nicht. Es ist nicht flüchtig, sondern wird in der Hitze unter eigenthümlichem Geruch zersetzt. Es löst sich gar nicht in Aether, leicht und vollkommen klar (wenn es unrein ist, opalisirend) in Wasser und kochendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol.

Aus Wasser krystallisirt das Amygdalin in durchsichtigen harten Prismen, welche 10,57 p. C. (6 At.) Wasser enthalten, von dem sie an der Luft einen Theil abgeben und trübe werden; die ganze Masse geht aber erst bei 120° fort. — Aus Weingeist von 80—81 p. C. krystallisirt das Amygdalin in Schüppchen mit 4 At. Wasser. Wenn es aus absolutem Alkohol krystallisirt, hält es etwas Alkohol zurück, welcher aber durch Erwärmung zu entfernen ist. — WINCKLER hat gefunden, dass das aus Wasser krystallisirte Amygdalin mit 6 At. Wasser durch Wiederauflösen in absolutem Weingeist nicht in die zweite Form mit 4 At. oder in wasserfreies Amygdalin übergeht, sondern vielmehr beim Abdampfen dieser Lösung sehr schwierig und unvollständig zu einer warzig-krystallinischen, zerreiblichen, in jedem Verhältnisse Weingeist löslichen Masse erstarrt, welche sich aber sonst ganz wie Amygdalin verhält. WINCKLER nennt dieses Amydgalin amorphes Amygdalin

und erklärt sich dadurch, warum in manchen Fällen durch Destillation mit Wasser Blausäure und Bittermandelöl entsteht, ohne dass krystallisirtes Amygdalin erhalten werden kann.

Chlor wirkt nicht auf Amygdalin, wenn beide trocken sind; im feuchten Zustande erhält man eine weisse, geruchlose, zerreibliche, in Alkohol unlösliche Masse. Durch Destillation mit Salpetersäure liefert das Amygdalin Bittermandelöl, Blausäure, Ameisensäure und Benzoësäure. Von Schwefelsäure wird es aufgelöst und verkohlt. Durch Erwärmung mit Quecksilberoxyd oder Manganhyperoxyd und Schwefelsäure entwickelt die Amygdalinlösung lebhaft Kohlensäure, liefert ein Destillat von Ameisensäure und Bittermandelöl, ein Sublimat von Benzoësäure und in dem Rückstande ist Ammoniak enthalten. — Erwärmt man Amygdalinlösung mit übermangansaurem Kali, so fällt Manganhyperoxydhydrat nieder, die überstehende Lösung ist klar, neutral; erhitzt man sie, so entwickelt sich Ammoniak und in dem alkalisch reagirenden Rückstande findet sich auch benzoësaures Kali. Das Ammoniak rührt offenbar von der Zersetzung anfänglich gebildeten cyansauren Kalis her. — Reibt man Amygdalin mit Aetzbaryt zusammen und erwärmt, so entwickelt sich unter lebhafter Zersetzung ein dicker, weisser Dampf, welcher sich zu einem nicht nach Bittermandelöl riechenden Oele condensirt, ausserdem etwas Ammoniak; der braune Rückstand enthält viel kohlensauren Baryt — Durch Kochen mit wässrigen Alkalien geht das Amygdalin in die bereits S. 93. beschriebene Amygdalinsäure über. — Das Verhalten des Amygdalins zu Emulsin'ösung ist bereits erwähnt worden; ausser Blausäure und Bittermandelöl bilden sich dabei noch andere Produkte, von denen Ameisensäure und ein krystallisirbarer Zucker mit Sicherheit bekannt sind. Mehr darüber weiterhin.

Das bei 120° getrocknete, wasserfreie Amygdalin besteht nach Liebig und Woehler aus 52,7 C, 6,0 H, 3,1 N, 38,2 O = C_{40} H_{54} N_2 O_{22}; Atomgewicht 5771. Das Atomgewicht des aus Wasser krystallisirten Amygdalins mit 10,5 p. C. Wasser ist 6446. Die Amygdalinsäure C_{40} H_{52} O_{24} kann demnach aus dem Amygdalin entstehen, wenn dieses N_2 H_6 verliert und dafür H_4 O_2 aufnimmt.

[Emulsin (Doebereiner's Amygdalin). Mit dem Namen Emulsin hat man früher im engern Sinne nur die dem Eiweiss der Thiere durch Coagulabilität in der Hitze und durch Alkohol und durch ihren Stickstoffgehalt sich anschliessende Substanz der öligen Samen belegt, weil man von ihr die Eigenschaft jener Samen, beim Anreiben mit Wasser unmittelbar eine gute Emulsion zu geben, nicht mit Unrecht ableitete. Später hat, (wohl nicht ganz mit Recht) Gmelin den Namen auf das sogenannte Pflanzeneiweiss (nach Berzelius) ausgedehnt. In der neuesten Zeit ist indessen diese Bezeichnung ausschliesslich auf den eiweissartigen Stoff der Mandeln (vielleicht auch der

Pfirsichkerne, Kirschkerne, Senfsamen u. s. w.) beschränkt worden. So wie sich im Allgemeinen das Eiweiss der öligen Samen in einigen Beziehungen von dem andern Pflanzeneiweiss unterscheidet, so insbesondere das Emulsin im engsten Sinne von allen andern Stoffen durch sein Verhalten zum Amygdalin. Dobereiner hat dasselbe Amygdalin genannt, welcher Name jetzt eine andere Bedeutung hat; aber auch der Name Emulsin könnte mit einem specielleren vertauscht werden. Die Eigenschaften des Emulsins sind bis jetzt noch wenig untersucht worden, wir werden im Folgenden nur die Hauptsachen erwähnen, da es in den andern Beziehungen mit dem weiter hinten abzuhandelnden Pflanzeneiweiss übereinstimmt.]

Liebig und Wöhler benutzten bei ihren Versuchen eine Emulsinlösung, welche sie sich dadurch bereiteten, dass sie süsse Mandeln durch Aether von allem Fette befreiten und den Rückstand in Wasser auflösten. Die Auflösung geschieht fast vollständig; die Flüssigkeit opallisirt schwach, trübt sich bei 60—70°, gerinnt bei 100° oder auch durch Vermischung mit starkem Alkohol. Die durch Alkohol gefällten Flocken lösen sich wieder vollständig und mit allen früheren Eigenschaften in Wasser auf — wodurch sich das Emulsin wesentlich vom Pflanzeneiweiss unterscheidet. Schon Liebig und Wöhler vermutheten daher, dass sich das Emulsin entweder ganz vom Eiweiss unterscheide, oder dass dem Eiweiss ein noch unbekannter Stoff beigemengt sei*).

Richardson und R. D. Thomson stellten sich reines Emulsin dar, indem sie eine süsse Mandelemulsion mit ihrem 4fachen Volumen Aether tüchtig schüttelten, dann einige Tage hinstellten. Die klare wässrige Flüssigkeit wurde dann von dem darauf stehenden Aether und dem ausgeschiedenen Unlöslichen getrennt, mit reinem Alkohol gefällt, der Niederschlag wohl ausgewaschen und unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure lange getrocknet. Diess ist uncoagulirtes Emulsin; das coagulirte, in Wasser nicht mehr lösliche, auf Amygdalin gar nicht mehr wirkende, erhält man leicht durch Aufkochen einer wässrigen Emulsinlösung. — Das so erhaltene Emulsin hat die Eigenschaft, beim Kochen mit Barytwasser Ammoniak zu entwickeln und dabei

*) Robiquet hat dieses letztere neuerdings auch daraus deducirt, dass das Emulsin nach der Behandlung mit kochendem Alkohol zwar nicht mehr auf Amygdalin wirke, aber doch noch in Wasser auflöslich sei. Robiquet will auch durch Hefe und Zucker, so wie durch Diastase (s. d) in einer Amygdalinlösung Blausäureentwicklung hervorgerufen haben; eben so soll sich in den zuckerhaltigen Mutterlaugen von Darstellung des Amygdalins nach Robiquet's Methode, bei offenbarer Abwesenheit von Emulsin allmählig Bittermandelgeruch entwickeln. Diese Erfahrungen bedürfen noch der Bestätigung. Anm. des Uebers.

allmählig aufgelöst zu werden. Entfernt man dann aus der Lösung den Barytüberschuss durch Kohlensäure und gelinde Erwärmung und dampft dann das Filtrat ab, so erhält man ein an Baryt sehr reiches Salz einer neuen, aber noch nicht näher untersuchten Säure — Emulsinsäure. — Das Emulsin besteht nach RICHARDSON aus 48,8 C, 7,7 H, 18,9 N, 24,6 O. Das Verhalten zu Baryt characterisirt es als ein Amid, die Formel muss daher von der Art sein, dass durch Aufnahme von 1 At. Wasser emulsins. Ammoniak entstehen kann. Der Analyse würde etwa entsprechen $C_{24} H_{46} N_8 O_9$ oder $C_{24} H_{42} N_6 O_9 + N_2 H_4$. Die Emulsinsäure wäre dann $C_{24} H_{42} N_6 O_{10}$.

[Die Art der Einwirkung des Emulsins auf Amygdalin ist bereits oben erwähnt. Durch Coagulation in der Hitze verliert das Emulsin seine Fähigkeit das Amygdalin zu zersetzen; aber das Unlöslichwerden sieht ROBIQUET aus dem eben angeführten Grunde nicht als alleinigen Grund der Unwirksamkeit an. 1 Th. frisches Emulsin ist im Stande etwa 10 Th. Amygdalin vollständig zu zersetzen, ehe die Wirkung erschöpft ist; das Emulsin hat also doch eine Gränze seiner Wirkung; diese scheint aber nicht allein in einer Consumtion desselben, sondern auch in der Wassermenge zu liegen. Hat nämlich das Wasser sich mit dem gebildeten Bittermandelöl gesättigt, so hört der Process auf, wenigstens scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur kein Oel ab. Daher vergrössert scheinbar eine Vermehrung der Emulsinlösung die Ausbeute an Zersetzungsprodukten, aber nur des Wassers wegen. Es ist schon erwähnt, dass die Reaction keine augenblickliche ist, sondern dass man, wenn es auf Bittermandelöl abgesehen ist, das Gemenge erst mehrere Stunden bei gelinder Wärme auf einander wirken lassen muss, ehe man destillirt.]

[Produkte der Einwirkung des Emulsins auf Amygdalin. Es ist schon mehrfach erwähnt worden, dass die Hauptprodukte dieser Reaction bestehen aus Blausäure ($C_2 N_2 H_2$) und Bittermandelöl ($C_{14} H_{12} O_2$) Nehmen wir $C_2 N_2 H_2 + 2 C_{14} H_{12} O_2$, so haben wir $C_{30} H_{26} N_2 O_4$. Das Amygdalin ist aber $C_{40} H_{54} N_2 O_{22}$ — bleibt also $C_{10} H_{28} O_{18}$. In der That sind auch jene beiden Stoffe nicht die einzigen Produkte. Verdampft man die Flüssigkeit, welche durch vollständige Erschöpfung der Wirkung von 1 Th. Emulsin auf 10 Th. Amygdalin entstanden ist, zur Syrupsconsistenz, so erhält man stets einen krystallisirbaren, der Gährung fähigen Zucker. Zerstört man den Zucker durch Gährung, destillirt den gebildeten Weingeist ab, so reagirt die rückständige Flüssigkeit stark sauer und wird durch Weingeist in weissen Flocken gefällt, die sich wie Gummi verhalten. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass diese Versuche nicht mit dem chemisch reinen Emulsin angestellt sind. Da man übrigens noch nicht weiss, ob das Emulsin hier blos katalytisch wirkt, oder ob es selbst in den Zersetzungsprocess eingeht, ja nicht einmal seine Natur genau kennt, so lässt sich auch der ganze Process

noch nicht genügend erklären. Auf dem Papiere lassen sich aus dem oben angegebenen Reste $C_{10} H_{28} O_{12}$ mannichfache Verbindungen construiren. Hier kann natürlich nur vom Bittermandelöl die Rede sein*). — Erfahrungsmässig steht fest, dass 100 Th. Amygdalin durch ihre Zersetzung 47 Theile eines Bittermandelöls liefern, in welchem noch 5,9 Blausäure enthalten sind. Uebrigens sprechen mannichfache Erfahrungen dafür, dass die Blausäure hier nicht, von Anfang wenigstens, frei, sondern in einer Verbindung vorkommt. Ueber die eigentliche chemische Constitution des rohen Bittermandelöls und Bittermandelwassers (wobei auch später an der Luft u. s. w. entstandene Produkte in Betracht kommen können) wird weiterhin die Rede sein, wenn wir die hier in Betracht kommenden chemischen Verbindungen beschrieben haben.]

Bittermandelöl. Stösst man die von fettem Oele durch Pressen befreiten bittern Mandeln mit Wasser zu einer Emulsion, lässt 12—24 Stunden bei 30—40° digeriren und destillirt dann vorsichtig (um Anbrennen zu vermeiden) im Dampfapparate, so erhält man in der Vorlage ein Wasser, welches Blausäure und Bittermandelöl aufgelöst enthält (Bittermandelwasser, über dessen Verhalten und Constitution weiter unten Mehreres beigefügt werden wird) und am Boden ein schweres, blausäurehaltiges Oel, das rohe Bittermandelöl. Dieses rohe Bittermandelöl ist schon lange bekannt und die vor Liebig und Woehler mit dem Bittermandelöl von Stange und anderen angestellten Versuche beziehen sich auf dieses. Wir werden indessen diejenigen dieser früheren Erfahrungen, bei denen der Blausäuregehalt wenig in Betracht kommt, beim reinen Bittermandelöl mit anführen. Die von Stange zuerst gemachte Beobachtung, dass Bittermandelöl an der Luft in Benzoësäure übergehe, ist eigentlich die wahre Mutter dieser ganzen Reihe von Arbeiten.

Das rohe Bittermandelöl ist gelblich, schwerer als Wasser, schmeckt bitter und brennend, riecht stark und angenehm nach Blausäure (bittern Mandeln), reagirt, wenn es noch keine durch Einwirkung der Luft gebildete Benzoësäure enthält, nicht sauer. An Wasser giebt es keine Blausäure ab, auch wird die wässrige Lösung (das Bittermandelwasser) nicht sogleich von salpetersaurem Silber gefällt, ausser wenn man zugleich etwas Ammoniak und dann einen kleinen Ueberschuss von Salpetersäure zusetzt. Durch Destillation über Kalkhydrat und Eisenchlorür und nochmalige Rectification über gebrannten Kalk lässt es sich vollständig von Blausäure befreien. — Diese Erfahrungen, so wie mehrere andere von Robiquet und Winckler bei Destillation des Bittermandelwassers gemachte Beobachtungen, von denen wir hier nur

*) Die Blausäure (Cyanwasserstoffsäure) gehört wohl mit mehr Recht in die anorganische Chemie, wo sie auch Thomson gelassen hat. Anm. des Uebers.

anführen, dass das zuerst übergehende Oel einen eigenthümlichen Geruch nach Cyan haben soll, sprechen allerdings für die Ansicht Winckler's, dass im Bittermandelöl nicht Blausäure, sondern das weiterhin zu erwähnende Cyanbenzoyl (welches nach der älteren Ansicht als blausaures Bittermandelöl gelten konnte) vorhanden sei — eben so im Wasser, nur mit dem Unterschiede, dass das Oel ein unbestimmtes Gemenge, das klare, von allem ausgeschiedenen Oel befreite Wasser eine feste Verbindung des Cyanbenzoyls mit dem Bittermandelöl enthält. Das Weitere hierüber unter Bittermandelwasser.

Das auf die obige Art von Cyan vollständig befreite reine Bittermandelöl, oder, um sogleich den jetzt üblichsten Namen zu nennen, der Benzoylwasserstoff, ist ein farbloses, dünnflüssiges stark lichtbrechendes, ebenfalls nach bittern Mandeln riechendes, brennend schmeckendes Oel von einem spec. Gew. = 1,043. Es kocht über 130°, ist leicht entzündlich, brennbar, zersetzt sich in glühenden Glasröhren nicht. In Wasser löst es sich wenig (besser, wie es scheint, bei Gegenwart von Cyanbenzoyl), leicht aber in Alkohol und Aether. Es besteht nach Woehler und Liebig aus 79,5 C, 5,7 H, 14,8 O = $C_{14} H_{12} O_2$.

An der Luft, so wie in Sauerstoffgas geht das Bittermandelöl, wie Stange zuerst bemerkte, in wasserhaltige Benzoësäure über und zwar ohne eine andere Reaction als einfache Aufnahme von 2 Atome Sauerstoff. [$C_{14} H_{10} O_3 + H_2 O$ (krystallisirte Benzoesäure) ist = $C_{14} H_{12} O_2 + O_2$. Hiernach drängt sich die Bemerkung auf, dass wasserfreie Benzoësäure und Bittermandelöl dasselbe Radikal $C_{14} H_{10} O_2$, Benzoyl genannt, enthalten mögen und zwar das Oel in Verbindung mit H_2, die Säure mit O, daher man ersteres Benzoylwasserstoff, letztere Benzoylsäure nennen kann. Die folgenden Beobachtungen über Einwirkung der Salzbilder, der Säuren und Alkalien auf Bittermandelöl sind geeignet, diese Ansicht zu bestätigen. Indessen wird man sich erinnern, dass Mitscherlich die Benzoësäure im wasserhaltigen Zustande als Verbindung von Benzin mit Kohlensäure ($C_{12} H_{12} + C_2 O_4$), im wasserfreien als Verbindung von Benzid mit Oxalsäure ($C_{12} H_{10} + C_2 O_3$) ansieht und sich dabei theils auf das Verhalten des benzoësauren Kalks in der Hitze, theils auf die Reactionen des (unter den Produkten der trocknen Destillation näher zu betrachtenden) Benzins stützt. Es ist nun ganz klar, dass man den Benzoylwasserstoff auch als Benzoylkohlenoxyd ($C_{12} H_{12} + C_2 O_2$) und dass in der wasserfreien Benzoësäure, im Chlorbenzoyl u. s. w. enthaltene Radikal als Benzidkohlenoxyd ($C_{12} H_{10} + O_2 H_2$) ansehen und daraus diese Verbindungen eben so gut construiren kann, wie nach jener Ansicht. Consequent sind beide Theorien; gegen Liebig's Ansicht spricht eigentlich nur das von allen andern Wasserstoffverbindungen abweichende Verhalten des Bittermandelöls zu Kalium und zu Basen und die Verbindbarkeit desselben

mit Säuren, denn dass das Benzoyl nicht isolirt ist, kann insofern kein Gegengrund sein, als dasselbe, zwar nicht vom Benzin, aber doch vom Benzid gilt. Man vergleiche dazu das in der Einleitung Gesagte. Gegen Mitscherlich spricht, dass nach seiner Ansicht die wasserfreie und wasserhaltige Benzoësäure zwei ganz anders constituirte Körper sind, so wie die allgemeinen Gründe gegen die Beweiskraft der Zersetzung durch Hitze für die Zusammensetzung eines Körpers. Einfacher scheint es zu sein, dass man der Liebig'schen Ansicht folge und das Benzin u. s. w, als Destillationsprodukte nicht als Beweis für die eigentliche Constitution der Benzoësäure aufführe. Dass nach Liebig's Ansicht ein ternäres Radikal angenommen werden zu müssen scheint, ist bei unserer noch so geringen Bekanntschaft mit dem Wesen der organischen Radikale kein grosses Hinderniss, um so weniger, da ja die spätere Nachweisung eines Zusammengesetztseins nicht ausgeschlossen bleibt. Als Benzidkohlenoxyd würde man das Benzoyl bei Annahme eines Benzoylwasserstoffs freilich nicht wohl ansehen können. — Die Entscheidung über die Richtigkeit der beiden Theorien muss aus Mangel an Erfahrungen daher vor der Hand noch ausgesetzt bleiben. Im Folgenden werden wir uns der Namen der Liebig'schen Theorie bedienen, aber der Vergleichung wegen die Gestaltung der Formeln nach Mitscherlich beifügen.]

Leitet man trocknes Chlorgas durch reines Bittermandelöl, so wird es absorbirt unter Salzsäureentwicklung; später wird die Flüssigkeit durch Chlorüberschuss gelb und erhitzt man dann noch einmal zum Kochen, so hat man nachher reines Chlorbenzoyl, als eine schwere, wasserhelle, durchdringend, zu Thränen reizend riechende, brennbare Flüssigkeit, welche durch Kochen mit Wasser (auch längeres Stehen an feuchter Luft) in krystallisirte Benzoësäure und Salzsäure zerfällt, sich aber nicht darin auflöst. Mit Alkohol ist sie mischbar; das Gemisch zersetzt sich selbst unter Erhitzung in Salzsäure und Benzoëäther. Phosphor und Schwefel werden ohne Veränderung gelöst. Ammoniakgas wird absorbirt und ein festes krystallinisches Gemenge von Salmiak und Benzamid (s. weiter unten) gebildet. Wasserfreie Erden wirken nicht zersetzend, wässrige Alkalien bewirken dagegen sofort Bildung von Chlormetall und benzoësaurem Salz. Dieser Körper besteht aus 60,8 C, 3,7 H, 11,1 O, 24,4 Cl $= C_{14} H_{10} O_2 + Cl_2$ oder nach Mitscherlich $C_{12} H_{10} + C_2 O_2 + Cl_2$.

[Robiquet hatte schon vor Liebig und Woehler diesen Körper bemerkt; indessen wurde bei den früheren Arbeiten mit rohem Bittermandelöl die Reaction durch die Produkte von Zersetzung der Blausäure getrübt, es entstand sehr bald Benzoësäure (bei Anwendung von Bittermandelwasser natürlich sogleich), und durch Einwirkung des gebildeten Ammoniaks auf Chlorbenzoyl Benzamid. Diess sind z. Th. die von Stange, Gaischow und Robiquet beobachteten krystallinischen Körper. Bei Anwendung eines feuchten

die Hauptrolle bei dieser Zersetzung spielt; denn das Ammoniak im Salmiak, der Stickstoff im Benzamid, die Ameisensäure in der Mandelsäure können nur von Zersetzung der Cyanverbindung herrühren. — Versetzt man nämlich ein gesättigtes Bittermandelwasser mit wenig Salzsäure, dampft das Gemenge im Wasserbade ein und erwärmt den Rückstand bis zu Entfernung der rückständigen Salzsäure, so erhält man einen gelblichen, schwach krystallinischen Rückstand, welcher sich z. Th. in Aether löst. Das Aufgelöste ist Mandelsäure, welche durch Wiederauflösung in Wasser gereinigt wird, das Ungelöste ist ein Gemenge von Salmiak und Benzamid. Bei Verdunstung der ätherischen Lösung erhält man jedoch nach Winckler nicht immer sogleich Mandelsäure, sondern ein gelbliches Oel, welches erst bei Destillation mit Wasser in cyanhaltiges Bittermandelöl und Mandelsäure zerfällt. Vom Benzamid wird die Mandelsäure durch kalten Aether getrennt, in heissem ist auch das Benzamid löslich. — Die Mandelsäure bildet schuppige Krystalle schmeckt und reagirt stark sauer, riecht schwach, schmilzt und zersetzt sich in der Hitze unter eigenthümlichem Geruche, ist brennbar, in Wasser, Alkohol und Aether ungemein leicht löslich. Concentrirte Säuren scheinen zersetzend zu wirken. Erhitzt man Mandelsäure mit Braunstein, so entwickelt sich Kohlensäure und man erhält ein Destillat von reinem Bittermandelöl; Kochen mit Salpetersäure liefert erst nur Kohlensäure, sehr spät Benzoësäure; Chlorgas bildet anfänglich Chlorbenzoyl und wenn man dann Kali zusetzt, mit der Chlorbehandlung fortfährt und dann eine Säure zufügt, schlägt sich unter Kohlensäureentwicklung Benzoësäure nieder. Die Salze der Mandelsäure sind weiss, meist nicht krystallisirbar (das Barytsalz bildet feine Säulchen); die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser und Weingeist löslich; das Silbersalz ist schwer löslich, kann aber doch aus kochendem Wasser krystallisirt erhalten werden. Das Silbersalz enthält 45,37 p. C. Silberoxyd. Schoedler fand in der Mandelsäure 64,0 C, 5,5 H, 30,5 O = C_{16} H_{16} O_6; in den Salzen wird 1 Atom Wasser abgegeben; also ist die wasserfreie Säure = C_{16} H_{14} O_5, was nach Bildungs- und Zersetzungsweise nicht anders gedeutet werden kann, wie C_{14} H_{12} O_2 + C_2 H_2 O_3 = Bittermandelöl-Ameisensäure (*acide formobenzoylique*).]

Fixe Alkalien entwickeln beim Erwärmen mit Bittermandelöl Wasserstoffgas und es bilden sich benzoësaure Salze; die alkoholische Kalilösung bildet ohne Gasentwicklung und auch in verschlossenen Gefässen benzoësaures Kali. Lässt man jedoch Aetzkalilauge mit Bittermandelöl in verschlossenen Gefässen längere Zeit stehen, oder rectificirt man Bittermandelöl über Kalilauge, oder versetzt man endlich Bittermandelwasser mit Kali, so bildet sich — zuweilen neben Benzoësäure, zuweilen ohne diese, eine neutrale, krystallinische Substanz, im Aeussern dem benzoësauren Benzoylwasserstoff sehr ähnlich, zuerst von Strange, dann von Robiquet, später auch von Winckler

beobachtet, hier und da als Bittermandelölkamphorid aufgeführt, aber erst durch Liebig und Woehler als das erkannt, was sie ist, nämlich ein dem Bittermandelöl isomerischer Körper; man hat ihn Benzoin genannt.

Das Benzoin ist allemal noch gelb gefärbt, man muss es daher durch Behandlung mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Es bildet farblose, durchsichtige, geruch- und geschmacklose Prismen, schmilzt bei 120°, ist in grösserer Hitze unverändert destillirbar, an der Luft entzündlich und mit Flamme brennbar; es löst sich in kaltem Wasser gar nicht, in kochendem wenig, am besten in kochendem Alkohol. Mit Brom erhitzt es sich unter Entwicklung von Bromwasserstoff und man erhält eine braune Flüssigkeit, welche dem Brombenzoyl ähnlich riecht, durch Kochen mit Wasser gar nicht, durch Kali nur schwierig zersetzt wird. Von concentrirter Salpetersäure wird das Benzoin nicht verändert; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit blauer Farbe gelöst, die Lösung wird bald braun, in der Wärme grün, endlich unter Entwicklung von schwefliger Säure schwarz. Mit Kalihydrat geschmolzen verwandelt sich das Benzoin unter Wasserstoffentwicklung in Benzoësäure; von Kalilauge wird es nicht zersetzt, dagegen von alkolischer Kalilösung mit Purpurfarbe zu einer Flüssigkeit gelöst, welche krystallinisch erstarrt und, mit Wasser übergossen, erhitzt und sich selbst überlassen, Nadeln von unverändertem Benzoin abscheidet. Es hat genau dieselbe Zusammensetzung wie Benzoylwasserstoff. [Laurent hat seitdem nachgewiesen, dass sich Benzoin auch ohne Concurrenz von Kali bilden kann. Bei einer Rectification des rohen Bittermandelöls mit gewöhnlichem Brunnenwasser erhielt er wenigstens ein harziges Produkt, welches an Aether Bittermandelöl und Benzoin abgab und ausser diesem noch eine neue krystallinische Substanz, das weiter unten zu erwähnende Benzimid enthielt. Durch Behandlung des Benzoins mit Chlorgas erhielt Laurent unter Salzsäureentwicklung eine geruch- und geschmacklose, in sechsseitigen, gelblichen Prismen krystallisirende, schmelzbare, flüchtige, durch Salpetersäure nicht veränderliche, in concentrirter Schwefelsäure unverändert auflösliche Substanz, welche aus 80,5 C, 4,8 H, 14,7 O besteht, $= C_{14} H_{10} O_2$, also genau dieselbe Zusammensetzung hat, wie das hypothetische Benzoyl. Indessen zeigt seine Unfähigkeit sich mit Chlor zu verbinden und sein gleich zu erwähnendes Verhalten zu Kali, dass es höchstens zu dem wahren Benzoyl in einem ähnlichen Verhältnisse steht, wie Benzoin zu Bittermandelöl. Loewig hält es für nichts anderes als Benzoin, mit dem es allerdings grosse Aehnlichkeit hat; es würde sich dann bei Einwirkung des Chlors ein flüchtiges Chlorbenzoin bilden, welches mit der Salzsäure fortginge, so dass nur unzersetztes Benzoin bliebe. — Dieses sogenannte Benzoyl wird von wässriger Kalilauge nicht verändert, von alkoholischer Kalilauge aber mit blauer Farbe gelöst, welche bei weiterer Erhitzung wieder verschwindet. Durch Abdampfung der

Lösung erhielt Laurent dann ein krystallinisches Salz, welches sich mit rosenrother Farbe in Schwefelsäure löste. Laurent glaubt die krystallinische Masse durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure in Benzoësäure und ein beim Erkalten krystallisirendes Oel, welches die Färbung durch Schwefelsäure bedingt, geschieden zu haben. Liebig fand jedoch, dass, wenn man die Behandlung des Benzoins mit alkoholischer Kalilösung fortsetzt, bis keine Färbung mehr erscheint und durch Entfernung des Weingeistes keine Ausscheidung mehr entsteht, dann mit Wasser verdünnt und im Kochen mit Salzsäure versetzt, filtrirt und erkalten lässt, eine eigenthümliche Säure erhalten werde. Diese Säure bildet glänzende, durchsichtige, harte Krystalle, löst sich schwer in kaltem Wasser, reagirt stark sauer, ist nicht flüchtig, verliert bei 100° kein Wasser, schmilzt in der Hitze und giebt endlich einen veilchenblauen Dampf und ein weisses krystallinisches Sublimat. Diese Säure besteht im freien Zustande aus 74,0 C, 5,4 H, 20,6 O = C_{28} H_{24} O_6, in Verbindung mit Silberoxyd aus C_{28} H_{23} O_5. Ihr Atomgewicht ist 2889. Diese Säure ist vielleicht dieselbe, welche Winckler einmal durch verlängertes Kochen von Bittermandelöl mit Kali erhielt und welche sich von Benzoësäure dadurch unterschied, dass ihr Ammoniaksalz Eisenchlorid nur vorübergehend fällte. Sie entsteht aus Benzoin ganz einfach durch Aufnahme von Sauerstoff und scheint zu beweisen, dass as Atomgewicht des Benzoins noch einmal so gross ist, als das des Bittermandelöls. — Uebergiesst man Benzoin mit Ammoniak und lässt es 2 Monate lang stehen, so erhält man nach Laurent ein weisses, in Alkohol und Aether fast unlösliches Pulver, welches durch Auskochen mit Alkohol und Auflösen in vielem heissen Aether gereinigt wird. Der Körper krystallisirt in feinen, geruch- und geschmacklosen, schmelzbaren und destillirbaren Nadeln, welche aus 84,7 C, 5,6 H, 9,7 O bestehen und dem weiter unten zu erwähnenden Hydrobenzamid isomerisch sein sollen (?). Laurent nennt den Körper Benzoinamid.]

[Schon Karls hatte beobachtet, dass Bittermandelöl mit Ammoniak allmählig fest werde. L. hat die dabei statt findende Reaction näher studirt. Uebergiesst man Bittermandelöl mit einem gleichen Volumen Ammoniak und lässt einen Monat lang stehen, so kann man dann eine gelbe feste Masse von dem Ammoniak trennen und durch Abwaschen mit Aether reinigen. Diese Masse besteht aus 5 verschiedenen Substanzen, welche sich nur durch öftere Krystallisationen aus Aether und Alkohol und mechanische Sonderung der verschiedenartigen Krystalle trennen lassen. Am leichtesten löslich in Aether und Alkohol ist das Hydrobenzamid, in Octaedern und rhombischen Prismen krystallisirend; farb-, geruch- und geschmacklos; bei 110° schmelzbar, dann sehr langsam erstarrend, verbrennlich, durch trockene Destillation zersetzbar (wobei Kohle, ein Oel und ein krystallinischer Körper erhalten worden), in Wasser unlöslich, durch Kalium unter Bildung einer

rothen Substanz, durch Kali gar nicht, durch Salzsäure unter Bildung von Bittermandelöl und Salmiak zersetzbar, auch durch öfteres Kochen mit Alkohol unter Entwicklung von Ammoniak allmählig ganz verschwindend. Besteht aus 84,4 C, 5,4 H, 9,2 N, woraus die Formel $C_{14} H_{12} N_{\frac{4}{3}}$ abgeleitet wird. Eben so zusammengesetzt ist das bereits oben erwähnte Benzoinamid. Auch das Hydrobenzamid wird von einem zweiten, etwas weniger in Alkohol und Aether löslichen, in zweiflächig zugeschärften Prismen krystallisirten Körper begleitet, welcher durch kalte Salzsäure nicht zersetzt wird, sonst aber sich wie Hydrobenzamid verhält. L. nennt ihn Benzhydramid; er fand darin 85,0 C, 6,11 H, 8,9 N und hält es daher für isomerisch mit Hydrobenzamid. Der dritte in Alkohol wenig, in Aether besser lösliche Körper, krystallisirt in Körnern und sechsseitigen Tafeln, ist ebenfalls schmelzbar und besteht aus 85,5 C, 5,2 H, 9,3 N, woraus $C_{14} H_{10} N_{\frac{4}{3}}$ deducirt wird. L. nennt ihn Azobenzoyl. Der Vierte, in Wasser ebenfalls nicht, in Alkohol fast gar nicht lösliche Körper, das Benzoylazotid (*azotide benzoïlique*), ist ein krystallinisches, weisses, ebenfalls geruch- und geschmackloses, schmelzbares Pulver; besteht aus 81,8 C, 5,1 H, 13,1 N, woraus die Formel $C_{14} H_{10} N_2$ deducirt wird. Wir knüpfen an diese noch sehr problematischen und Willkührlichkeiten in der Berechnung zeigenden, auch bei der blossen Bestimmung des Stickstoffes aus dem Verlust unzuverlässigen Formeln keine weiteren Betrachtungen und begnügen uns mit dem Referate der Thatsachen.

Wenn man Chlorbenzoyl, Brombenzoyl, Cyanbenzoyl mit wasserfreiem Ammoniakgase behandelt, so wird letzteres unter Erhitzung absorbirt und man erhält eine feste Substanz, welche aus Salmiak und Benzamid besteht und ganz mit jener übereinkommt, welche sich bei Einwirkung der Salzsäure auf Bittermandelöl bildet und nach Auflösung der Mandelsäure durch Aether zurückbleibt. Liebig und Wöhler entfernten den Salmiak durch kaltes Wasser, nach Winckler führt nur heisser Aether zu völliger Trennung, da das Benzamid in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Die nähere Beschreibung dieser interessanten Substanz, welche auch bei Behandlung der Hippursäure mit Bleihyperoxyd erhalten wird (S. 40.), folgt unter den Amiden, da das Benzamid durch blosse Wasseraufnahme in benzoësaures Ammoniak übergeht.

Das Bittermandelöl wird nach Laurent unter gewissen Umständen (oder stets) von einem anderen Körper begleitet, welchen er Benzimid (Bibenzamid) nennt. Man soll diese Substanz erhalten, wenn man rohes Bittermandelöl kocht, bis der Kochpunkt auf 200° gestiegen ist, dann abbricht und den Rückstand mit Alkohol behandelt — wobei sie zurückbleibt. Auch aus den bei Destillation der bittern Mandeln mit Dampf zuletzt übergehenden Wasserportionen setzt sich Benzimid ab. Der Fall, wo Laurent das Benzimid mit Benzoin zufällig erhielt, ist oben beim Benzoin erwähnt worden. Auch dieser Körper wird unter den Amiden nähere Betrachtung finden. Er

scheint nicht ein ursprünglicher Begleiter des Bittermandelöls, sondern eher ein durch hohe Temperatur gebildetes Zersetzungsprodukt des Cyanbenzoyls zu sein.

Bereitet man Bittermandelöl durch Dampfdestillation der Mandelkleie *per descensum*, so ist die Ausbeute an Oel geringer. Dieses Oel wird schnell braun, verdickt sich mit Ammoniak, liefert aber dabei nicht die obigen Produkte, sondern ein nicht krystallinisches, in Alkohol und Aether unlösliches Pulver, welches aus 83,0 C, 5,6 H, 11,4 N besteht, woraus L. die Formel $C_{14} H_{11} N^{\frac{5}{3}}$ deducirt. L. nennt den Körper Azobenzoid. Durch Behandlung mit Kali giebt dieses *per descensum* bereitete Oel kein Benzoin, sondern Benzimid und einen andern, in Aether fast unlöslichen Körper. Alle diese Erfahrungen bedürfen noch sehr der nähern Beleuchtung.]

[2) Kirschlorbeeröl (*huile de laurier cérise*, *oleum laurocerasi*). Dass die Kirschlorbeerblätter bei Destillation mit Wasser eine dem Bittermandelwasser im Verhalten ganz gleiche Flüssigkeit und ein dem Bittermandelöl völlig identisches Oel gebe, war theils lange schon bekannt, theils ist es durch die neuesten Untersuchungen völlig dargethan worden. — Was die Entstehung des Benzoylwasserstoffs und Cyanbenzoyls in diesem Falle anlangt, so haben bereits Liebig und Wöhler gezeigt, dass man aus Kirschlorbeerblättern kein krystallisirtes Amygdalin ausziehen kann, sondern nur eine nicht krystallinische Masse erhält. Winckler hat kürzlich das weingeistige Extract der frischen Kirschlorbeerblätter näher untersucht. Dasselbe enthält durch Aether ausziehbares Chlorophyll und einen Bitterstoff, welchen man rein erhält, wenn die wässerige Lösung des von Chlorophyll befreiten Extracts mit salpetersaurem Blei gefällt, das Filtrat von Bleiüberschuss befreit, verdampft und mit kochendem Alkohol ausgezogen wird. Der Bitterstoff bleibt nach Behandlung mit Thierkohle gelb, löst sich nicht in Aether, leicht in Alkohol und Wasser, krystallisirt nicht, durch Destillation mit Braunstein giebt er ein angenehm riechendes, blausäurefreies Destillat; mit Emulsin von süssen Mandeln giebt er nach längerer Digestion ein von Bittermandelwasser nicht zu unterscheidendes Produkt. Wasser zieht aus den Blättern einen ähnlichen, aber gegen Emulsin indifferenten Bitterstoff aus. Die Kirschlorbeerblätter geben auch bei Destillation ohne Wasser Blausäure und Bittermandelöl.

Die Samenkerne reifer Kirschlorbeerfrüchte verhalten sich ganz wie bittere Mandeln.

3) Zwischen Pfirsichbaumblättern und den Samenkernen der Pfirsiche findet dasselbe Verhältniss Statt. Es scheint demnach, als ob in den Blättern dieser Pflanzen Cyanbenzoyl und Benzoylwasserstoff zum Theil frei, zum Theil mit einem noch nicht bekannten Stoffe verbunden vorhanden seien und dass sich erst in den Samen das Amygdalin durch Vereinigung derselben

mit einem dritten Stoffe (Traubenzucker?) bilde. Da in den Blättern kein Emulsin vorhanden ist, und man doch durch Destillation mit Wasser Bittermandelöl enthält, so ist diess nur dadurch zu erklären, dass das Bittermandelöl und das Cyanbenzoyl hier weniger gebunden sind, oder dass das Emulsin in der That nur einer unbekannten, auch hier für sich vorhandenen Beimengung seine Wirksamkeit verdankt, oder dass es überhaupt mehrere Stoffe giebt, welche wie das Emulsin wirken können. Robiquet's Beobachtungen über die Wirkung der Diastase und Simon's Erfahrung von der Wirksamkeit des Emulsins anderer Samen sprechen für letztere Ansicht. Jedenfalls ist durch diese neuern Erfahrungen die Lösung des Problems von der Untersuchung einer grossen Anzahl von Substanzen abhängig gemacht worden.

4) Die Samenkerne der reifen Waldkirschen enthalten Amygdalin und Emulsin und verhalten sich ganz wie die bittern Mandeln.

5) Auch die Rinde, die Samenkerne und die Blüthen von *Prunus Padus* geben blausäurehaltige Wässer und es ist kein Grund, anzunehmen, dass diese in ihrer Constitution von dem Bittermandelwasser wesentlich abweichen.

Wir sehen hiernach eine merkwürdige Uebereinstimmung der Pomaceen in dieser Hinsicht. Man hat das Bittermandelöl und seine Verwandten von den ätherischen Oelen wegen abweichender Constitution trennen wollen. Derselbe Grund würde aber für alle ätherische Oele der zweiten Abtheilung und für das Spiräaöl, Zimmtöl u. s. w. auch gelten. Die ätherischen Oele bilden einmal eine mehr physiologisch und physikalisch, als chemisch begründete Classe. Beim Zimmtöle und den Balsamölen ist gezeigt worden, dass das Radikal des Bittermandelöls nicht allein in den Oelen der Pomaceen vorzukommen scheint — es ist aber nicht zu leugnen, dass es noch vieler Untersuchungen bedarf, ehe die ganze Bildungsgeschichte der Verbindungen dieses Radikals und die wahre Natur desselben vollkommen klar ist; und es ist bereits oben erwähnt, dass die neueren Untersuchungen die Lösung dieser Frage gewissermassen noch weiter hinausgeschoben zu haben scheinen.

Die blausäurehaltigen destillirten Wässer, unter denen die *Aqua amygdalarum amararum*, *Aq. laurocerasi* und *Aq cerasorum nigrorum* officinell sind, müssen wie gesagt, als Auflösungen des rohen Bittermandelöls in Wasser angesehen werden. Winckler glaubt, dass in ihnen eine bestimmte Verbindung von Cyanbenzoyl und Bittermandelöl vorhanden sei. Diess ist wohl nur in sofern richtig, als, nach Robiquet's Beobachtungen zu schliessen, die Auflöslichkeit des Bittermandelöls durch das Cyanbenzoyl befördert wird, dass man also, wenn das erste klare, an Cyanbenzoyl reichere Destillat (wiewohl Geiseler diesen grösseren Reichthum in Zweifel zieht) mit dem späteren milchigen vermischt, wieder klar geworden, von allem abgeschiedenen Oele getrennt und erkaltet ist, eine gesättigte Auflösung haben muss, die dann natürlich bestimmte Verhältnisse beider Bestandtheile enthält,

Aber die völlige Sättigung des Wassers hängt von sehr verschiedenen Umständen ab und es liegt kein Beweis für das Dasein einer solchen bestimmten Verbindung auch in ungesättigten Wässern vor. Der Mangel an Gleichförmigkeit im Gehalte an Cyan ist ein steter Grund zur Klage gegen diese Wässer gewesen und man hat mannichfache Versuche gemacht, diesen Uebelstand zu heben. Gerade hier scheinen die neueren Fortschritte der Chemie sehr wesentlich genützt zu haben, indem sie ein Mittel an die Hand geben, durch Zersetzung bestimmter Mengen von Amygdalin völlig gleichförmige Präparate zu liefern. Das Weitere hierüber in der Anmerkung. Chemisch betrachtet sind alle diese Wässer Auflösungen von Cyanbenzoyl und Benzoylwasserstoff; sie zersetzen sich auch demgemäss. An der Luft bildet sich in ihnen allmählig Benzoësäure, wahrscheinlich auch Benzimid (vielleicht Benzoin oder benzoësaurer Benzoylwasserstoff), mit Kali geben sie Benzoin, mit Salzsäure, Mandelsäure und Benzamid; auf Metallsalze wirken sie allmählig zersetzend, vermöge ihres Cyangehaltes, der sich ihnen durch Destillation über Alkalien, Quecksilberoxyd u. s. w. entziehen lässt*) — namentlich wirken sie zersetzend auf Calomel; es ist erwiesen, dass sich im letzteren Falle Sublimat, Salmiak, metallisches Quecksilber bilden, doch ist der Process in Bezug auf die Beurtheilung der organischen Substanz noch nicht ganz aufgeklärt. — Eben so bedürfen die eigenthümlichen Absätze, welche sich hier und da bei längerem Stehen aus den blausäurehaltigen Wässern absetzen noch näherer Untersuchung, da sich darin wahrscheinlich einige der bisher erwähnten Stoffe wiederfinden. Landerer und Creuzburg untersuchten zuerst einen solchen gelben Absatz, von dem der letztere glaubt, dass er sich nur in etwas brenzlichem Bittermandelwasser bilde. Beide fanden, dass dasselbe sich durch Aether, oder durch Auflösen in kochendem Alkohol und Erkaltenlassen in eine weisse, krystallinische Substanz und in ein Oel scheiden lasse. Das Oel soll stark nach bittern Mandeln riechen. Die gelbe Substanz löst sich nach Buchner in Säuren unter Bittermandelgeruch auf und die beinahe neutrale Lösung wird von ätzenden und kohlensauren Alkalien weiss gefällt. Buchner glaubte desshalb, es sei ein Alkaloid, Drupacin, darin. Creuzburg fand die gelbe Substanz geschmacklos, von Bittermandelgeruch, bei 50° schmelzbar, in grösserer Hitze unter Entwicklung balsamischer, entzündlicher Dämpfe zersetzbar, neutral, in Wasser wenig, in Alkohol besser löslich, durch Salpetersäure zersetzbar, in Alkalien ohne Ammoniakentwicklung auflöslich. — Zeller fand später bei einem Absatze aus nicht brenzlichem Bittermandelwasser

*) Doch nicht leicht vollständig in der Kälte ausfällen; daher man auch bei der Probe auf den Cyangehalt das salpetersaure Silberoxyd-Ammoniak anwenden muss, wenn alles Cyan vollständig ausgefällt werden soll. Anm. des Uebers.

Aehnliches, aber kein Drupacin. Er fand ebenfalls, dass der Absatz aus einem in Alkohol und Aether leicht löslichen, gelbrothen und einem weissen, pulvrigen, geruchlosen, schwer löslichen Antheile bestehe. Der schwerlösliche scheint Benzoin zu sein, er löste sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe — doch wurde von Benzoësäurebildung durch Salpetersäure nichts bemerkt. Höchst wahrscheinlich sind diese Absätze sehr verschiedenartige Gemenge von Zersetzungsprodukten — cyanhaltig scheinen sie stets zu sein. Indessen bieten sie bei der geringen Kenntniss die wir bis jetzt von ihnen haben und da man nie gleichzeitig das überstehende Wasser genau untersucht hat, noch wenig Interesse dar. Sie bestätigen aber den Erfahrungssatz, dass alle blausäurehaltigen destillirten Wässer sich mit der Zeit zersetzen und ihre Wirksamkeit verlieren*).]

---

*) Die Oele dieser Classe haben theils eine ausgedehnte Anwendung zu Parfümerien, namentlich parfümirten Seifen, dann aber auch in der Medicin. Man pflegt ihre medicinische Wirksamkeit allein dem Gehalte an Blausäure oder Cyan zuzuschreiben, obgleich eigentlich der directe Beweis, dass die von Cyan befreiten Oele nicht nur nicht mehr giftig, sondern überhaupt gar nicht wirken, nirgends geführt worden zu sein scheint. Da indessen die besonders energischen und giftigen Wirkungen jedenfalls vom Cyan abhängen — übrigens nach Winckler's Ansicht, der Gehalt an Bittermandelöl zu dem Cyangehalt in einem gewissen Verhältnisse steht, ist es gewiss zu billigen, wenn man die Bestimmung des Cyangehaltes als das wahre Prüfungsmittel dieser Oele oder vielmehr, da die Oele selbst nur wenig vorkommen, der destillirten Wässer dieser Classe ansieht. Der Theorie nach würde auf 8 Th. gebildetes Bittermandelöl 1 Th. Blausäure kommen, es ist aber kaum zu bezweifeln, dass in der Praxis dieses Verhältniss von vielen Umständen modificirt werden kann und es ist namentlich noch nicht entschieden, ob sich die gebildete Blausäure (als Cyanbenzoyl) gleich auf das ausgeschiedene Oel und das Wasser vertheilt. Das Bittermandelöl und Kirschlorbeeröl scheinen in der That dem Cyangehalte nach veränderlich und daher ziemlich unzuverlässig zu sein. Diese Veränderlichkeit ist vielleicht nicht so gross bei den destillirten Wässern, da hier die Auflösungskraft des Wassers als eine Art von Regulatur eintritt. Indessen ist es doch von hoher Wichtigkeit, ein stets gleichförmiges Präparat zu erzielen. Die Kirschlorbeerblätter und schwarzen Kirschen, welche, wenn sie einmal frisch und zu rechter Zeit gesammelt sind, bieten geringere Schwierigkeiten bei der Destillation und wie es scheint auch geringere Verschiedenheit der Zusammensetzung dar; indessen haben die bittern Mandeln den Vortheil, dass sie stets zu haben sind und auch trocken angewendet werden können. Man pflegt daher jene beiden Wässer, namentlich das erstere, welches nicht immer zu haben ist, häufig durch das Bittermandelwasser zu ersetzen, obgleich gerade die bittern Mandeln viele Verschiedenheiten

16) Scharfe Oele der Cruciferen und Alliaceen. Familie des Senföls. [Die Oele dieser Familie kommen darin überein, dass sie schwerer als

---

der Qualität und die grössten Schwierigkeiten bei der Destillation darbieten. Diese Substitution ist sogar in den Pharmakopöen erlaubt. Natürlich hat man sich also am meisten mit dem Bittermandelwasser abgegeben und namentlich haben sich Geiseler, Winckler und Geiger in dieser Hinsicht verdient gemacht. — Officinell sind in der *Pharm. Bor.* folgende Bereitungsweisen: *Aq. amygdal. amar* : 2 Pf. zerstossene bittere Mandeln werden mit 10 Pf. Brunnenwasser und 4 Unzen höchst rectificirten Weingeist zusammengerieben, 12 Stunden hingestellt und dann 2 Pf. abdestillirt. Das Produkt ist trübe. 4 Unzen mit Kali und dann mit Eisenchlorid versetzt, sollen 5 Gran Berlinerblau liefern. Beim Kirschwasser werden über 3 Pf. mit den Kernen zerstossener Kirschen 24 Pf. Wasser abdestillirt. Bei *Aq. laurocerasi* nimmt man 2 Pf. frische Blätter, 3 Unzen Weingeist und 6 Pf. Wasser und destillirt 3 Pfund über. — Die *Pharm. Sax.* lässt das Kirschwasser ganz weg und setzt an die Stelle ein mit 24 Th. Wasser verdünntes Bittermandelwasser. Für *Aq. lauroc.* giebt sie die obige Vorschrift, mit ausdrücklicher Bemerkung, dass die Blätter im Sommer gesammelt und frisch sein müssen. Für Bittermandelwasser lässt sie aus 12 Unzen Wasser das Oel abpressen, die zerstossene Kleie mit 2 Unzen Kochsalz und 5 Pfund Wasser mengen und 1 Pf. abdestilliren. Beide Pharmakopöen erlauben statt des *Aq. lauroc.* die *Aq. amygdalarum* zu geben. — Hierbei ist nun zunächst zu bemerken, dass die Probe der *Pharm. Bor.* mit Eisenchlorid eine ganz fehlerhafte ist, indem reines Eisenchlorid nicht einmal Berlinerblau unter diesen Umständen fällen kann. Es muss also die Prüfung durch salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak, nachherige Ansäuerung mit Salpetersäure und Bestimmung des erhaltenen Cyansilbers an die Stelle gesetzt werden. — Nach Geiseler geben 4 Unzen des nach der *Pharm. Bor.* bereiteten Bittermandelwassers 10 Gran Cyansilber, *Aq. lauroc.* nur 4,8 Gran. Nach Winckler kann man aus dem durch Destillation von 100 Unzen abgepressten Mandeln mit 150 Pf. Wasser, bis 100 übergegangen sind (excl. der 280 Gran ausgeschiedenen Oeles) erhaltnen Destillate durch Sättigung mit Kochsalz 216 Gran eines Oeles ausziehen, welches 8,34 p. C. Cyan enthält, während der Cyangehalt des freiwillig ausgeschiedenen Oeles 7,85 p. C. ist. 100 Unzen *Fol. laurocer.* lieferten 223 Gran ausgeschiedenes und 33 Gran aufgelöstes Oel mit 5 p. C. Cyangehalt. Auf solche Verhältnisse sind verschiedene Vorschläge gegründet worden, die *Aqua laurocer.* und *ceras. nigr.* durch Verdünnung des *Aq. amygdal.* mit bestimmten Mengen Wasser nachzuahmen; so soll 1 Unze destillirtes Wasser mit 2,5 Gran Bittermandelwasser oder mit 6 Gran Kirschlorbeerwasser das Kirschwasser ersetzen. — Es geht jedoch aus den Versuchen von Geiger und Geiseler hervor und ist durch die Bildungsart des Bittermandelöls erklärlich, dass die Stärke des Präparats vermindert wird, wenn

Wasser, sehr flüchtig, von äusserst scharfem Geruch und Geschmak, von rothmachender und blasenziehender Wirkung auf die Haut und stets schwefelhaltig sind. Nach den Beobachtungen am Senf zu schliessen, scheinen sie ebenfalls nicht fertig in der Natur gebildet zu sein, sondern erst durch die gegenseitige Einwirkung verschiedener Substanzen auf ähnliche Weise gebildet zu werden, wie die blausäurehaltigen Oele. Auch darin kommt das Senf-

---

man das fette Oel vorher nicht abpresst, wenn man nicht vorläufig bei gelinder Wärme destillirt, wenn man die Masse bei der Destillation festsetzen, anbrennen oder übersteigen lässt, wenn man zu langsam destillirt, wenn man Weingeist zusetzt. Es scheint daher allerdings zweckmässig, die kalt abgepressten Mandeln mit Wasser anzurühren, 12 Stunden digeriren zu lassen und dann bei einer nicht zu niedrigen, aber gehörig gleichmässigen Temperatur, z. B. im Chlorcalciumbade zu destilliren, das Destillat der Haltbarkeit wegen mit Weingeist zu versetzen. Ist man einmal über eine bis auf den anzuwendenden Apparat allgemeine Methode einig, kann man dann das so erhaltene Wasser leicht durch Verdünnung auf jede beliebige Schwäche herabbringen. — Um alle diese Unsicherheiten zu beseitigen, haben Liebig und Woehler vorgeschlagen, die blausäurehaltigen Wässer durch Vermischung von Amygdalin mit frisch bereiteter Mandelemulsion stets *ex tempore* zu bereiten. Geht man nun davon aus, dass 17 Gran Amygdalin durch Emulsin 1 Gran Blausäure und 8 Gran Bittermandelöl liefern, so wie dass ein gut bereitetes Bittermandelwasser (nach der *Pharm Bor.*) 1 Gran Blausäure per Unze enthält, so würde man nur von 2 Dr. süssen Mandeln mit 1 Unc. Wasser eine Emulsion zu machen und in derselben 17 Gran Amygdalin aufzulösen brauchen, um ein gutes Bittermandelwasser zu bereiten. Sollte sich ergeben, dass das Bittermandelöl selbst wenig oder gar keine Wirkung hätte, so wäre diess auch eine sehr bequeme und zuverlässige Anwendungsform der Blausäure. 17 Gr. Amygdalin geben 1 Gr. Blausäure und 1 Gran Blausäure liefert ungefähr 5 Gran Cyansilber. — Praktisch ausführbar ist der Vorschlag auch, da, bei Befolgung der Winckler'schen Methode namentlich, das Amygdalin gar nicht so sehr theuer zu stehen kommen wird; das Amygdalin lässt sich dazu bequemer und sicherer aufbewahren, als die sich so leicht zersetzenden destillirten Wässer. — Es fragt sich daher nur noch, ob dieses Ersatzmittel auch therapeutisch ein solches sei, was nur die Erfahrung lehren kann; denn die blosse chemische Identität scheint allerdings allein noch nicht völlig gleiche therapeutische Wirksamkeit in allen Fällen zu bedingen. Namentlich ist noch zu erörtern, ob einige Eigenthümlichkeiten des Geschmacks und Geruchs, welche Kirschlorbeer- und Kirschwasser zeigen, von berücksichtigungswerthen Beimengungen abhängen. — Neuerdings ist auch die *Aq. flor. pruni padi* wieder empfohlen worden; die Stärke dieses Präparats ist indessen noch nicht untersucht. Anm. des Uebers.

öl (und wahrscheinlich auch die andern Oele dieser Familie) mit dem Bittermandelöl überein, dass der eigentlich scharfe Bestandtheil, welcher schwefelhaltig und saurer Natur zu sein scheint, dem Oele auf ähnliche Weise entzogen werden kann, wie die Blausäure dem Bittermandelöl. Wir werden daher auch hier diejenigen Körper mit abhandeln, von denen man eine Concurrenz bei Bildung des Oeles vermuthen kann. Die Untersuchungen haben sich jedoch bisher immer mehr mit dem scharfen Stoffe, als dem von demselben befreiten Oele beschäftigt und analytische Resultate liegen so gut wie gar nicht vor. Ehe wir zu den einzelnen Oelen übergehen — wobei im Allgemeinen eine scharfe Trennung des schwarzen und weissen Senfs, deren Vernachlässigung viele Confusion erzeugt hat, festzuhalten sein wird, müssen wir historisch einiger allgemeinen Versuche gedenken, die Schärfe der Cruciferen zu isoliren.

Planche wiess zuerst nach, dass bei Destillation dieser scharfen Pflanzen mit Wasser Schwefel in irgend einer Gestalt entwickelt wird. Henry und Garot meinten nun später aus den Samen des schwarzen und weissen Senfs, der *Turritis glabra*, den Wurzeln des Meerrettigs und Rettigs, den Blättern des Kopfkohls und der *Brassica napus* — nicht aus dem Samen des Löffelkrautes und der Brunnenkresse — durch Ausziehung mit starkem Weingeist, Abdestilliren des Alkohols, Ausziehen des Rückstandes mit Wasser, Abdampfen des Filtrats und Reinigung des Rückstandes durch Behandlung mit Aether eine Säure dargestellt zu haben, welche sie Schwefelsenfsäure, *acide sulfosinapisique*, nannten. Dieselbe sollte in Wasser und Weingeist leicht löslich, in Warzen krystallirbar, wenig flüchtig, in der Hitze nicht ohne alle Zersetzung sublimirbar, durch Kochen mit Wasser unter Schwefelwasserstoffentwicklung, durch Schwefelsäure unter Bildung von schwefliger Säure, durch Salpetersäure unter Röthung, Bildung von Schwefelsäure und Blausäuregeruch zersetzbar sein, Basen völlig neutralisiren, Eisenoxydsalze selbst bei grosser Verdünnung röthen. Diese Säure sollte aus 49,5 C, 8,3 C, 11,9 O, 12,9 N, 17,4 S bestehen. Hornemann vermochte diese Säure aus Senf nicht zu erhalten, glaubte dagegen Schwefelcyanwasserstoff nachgewiesen zu haben, und auch Pelouze suchte zu beweisen, dass der schwefelhaltige Stoff des Senfs eine Schwefelcyanverbindung sei. Darauf widerriefen allerdings Henry und Garot ihre frühern Angaben — zugleich das Dasein einer Schwefelcyanverbindung läugnend und behauptend, dass die Täuschung vielmehr von einer neutralen, schwefelhaltigen Substanz, dem Sulphosinapisin (Sinapin Berzelius und Thomson) veranlasst worden sei, welche man aus weissem und schwarzem Senf auf folgende Art erhalte: Man presst das fette Oel ab, kocht die Kleie mit Wasser, zieht das wässrige Extract mit absolutem Alkohol aus und lässt den nach Abdestilliren des Alkohols bleibenden Rückstand krystallisiren. Das Sinapin wird durch Behandlung mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. —

Es ist weiss, voluminös, von bitterm Geschmack, aus der wässrigen und alkoholischen Lösung in warzig gruppirten Nadeln krystallisirbar, völlig neutral, nicht flüchtig, giebt bei trockner Destillation Ammoniak, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und ein stinkendes Oel. Durch Chlor wird es unter Bildung von Schwefelsäure und Blausäuregeruch zersetzt; durch Destillation mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure und Wasser giebt es ein Destillat, welches auf Eisen- und Kupfersalze wie Schwefelblausäure reagirt; von Salpetersäure wird es unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Schwefelsäure mit rother Farbe aufgelöst; Salzsäure bewirkt eine grüne Färbung, in der Hitze Blausäureentwicklung. Alkalien lösen die Substanz mit gelber, später grüner Farbe auf — und dabei soll ätherisches Senföl und ein Schwefelcyanmetall gebildet werden. Säuren fällen jedoch das Sinapin unverändert aus. Selbst die Pflanzenalkaloide färben Sinapin gelb. In der Hitze bildet sich jedoch ebenfalls durch Einwirkung trockner Alkalien ein Schwefelcyanür. Das Sinapin färbt Eisenoxydsalze roth, fällt Kupfersalze und Quecksilbersalze weiss, desgleichen salpetersaures Silberoxyd. In der von letzterem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ist noch eine nicht näher untersuchte grüne organische Substanz enthalten. Der Niederschlag wird für Schwefelcyansilber gehalten. Das Sinapin besteht nach Henry und Garot aus 57,9 C, 7,8 H, 4,9 N, 9,7 S, 19,7 O. Aus den folgenden Beobachtungen über den schwarzen und weissen Senf wird erhellen, dass die Natur des schwefelhaltigen Stoffs im Senfe noch keineswegs für genügend ermittelt gehalten werden kann.]

[a) Oel des schwarzen Senfs (ätherisches Senföl, *essence de moutarde noire, oil of mustard*). Der Samen des schwarzen Senfs ist der eigentlich officinelle und wegen seiner Schärfe als Rubefaciens angewendet, nur er giebt bei Destillation mit Wasser ein scharfes ätherisches Oel*). Wir werden dieses Oel nachher beschreiben, uns aber vorher mit der Bildung desselben beschäftigen. Dass das ätherische Senföl Schwefel enthält geht aus allen Beobachtungen darüber hervor; auf der andern Seite schienen schon Glasen's Versuche zu beweisen, dass sich der sehr flüchtige scharfe Stoff des schwarzen Senfs erst bei der Destillation mit Wasser entwickle. Henry's und Garot's oben beschriebene Versuche zu näherer Kenntniss des schwefelhaltigen Körpers gelten ganz besonders auch vom schwarzen Senf. Sie wurden von Robiquet und Boutron-Charlard, sowie von Faure wieder aufgenommen. Aus diesen Versuchen gehen nun folgende Thatsachen unbezweifelt hervor: Das ätherische Senföl bildet sich erst bei der Destillation mit Wasser, durch Auspressen oder Ausziehen der Samen mit Aether erhält man nur mildes fettes Oel; man muss die Samen erst einige Zeit bei gelinder Wärme ein-

*) John's Angabe, dass diess auch der weisse Senf thue, ist hinlänglich widerlegt. Anm. des Uebers.

weichen, ehe man destillirt, denn bei unmittelbarer Erhitzung (oder Uebergiessen des Samens mit kochendem Wasser) erhält man wenig oder kein Oel; erhitzt man die Samen vorher für sich, oder behandelt sie mit starkem Alkohol, verdünnten Mineralsäuren, concentrirten Pflanzensäuren, Alkalien, Metallsalzen, so liefern sie bei der nachherigen Destillation kein Oel. Aether zieht eben so wenig wie Alkohol fertiges ätherisches Oel aus den Samen — er verhindert aber die spätere Bildung des Oeles nicht. Ist einmal das ätherische Oel durch Digestion des Senfmehls mit Wasser gebildet, so wird es durch jene Einflüsse nicht mehr zerstört. Diese für die Darstellung des Senföls sehr wichtigen, später auch von Hesse und anderen bestätigten Thatsachen bedürfen aber der Erklärung. Der Einfluss der Hitze, des Alkohols, der Säuren deutet auf eine Betheiligung des Eiweisses bei der Bildung des Oeles, da alle diese das Eiweiss coaguliren — die Wirkung der Alkalien dagegen würde für den Antheil der im Samen vorhandenen Schwefelverbindung sprechen. Henry und Garot nehmen ihr Sulphosinapisin als wesentlich bei der Bildung des Oeles an; Robiquet und Boutron finden diess aus dem doppelten Grunde unwahrscheinlich, weil der Rückstand nach Destillation des Oeles noch Sulphosinapisin enthält und weil sich gerade im schwarzen Senf viel weniger von dieser Substanz findet, als im weissen, der doch kein Oel giebt. Uebrigens fanden R. und B., dass das Sulphosinapisin nur dann, wenn das Senfmehl vorher mit Wasser und Aether behandelt wird, ehe man das Sulphosinapisin durch Alkohol auszieht, Eisenoxydsalze röthe und bei Zersetzung durch Alkalien Senföl entwickle; dagegen das unmittelbar durch Alkohol ausgezogene Sinapisin diese Eigenschaften nicht besitze. Zieht man nämlich bloss abgepressten Senfsamen*) mit kochendem absolutem Alkohol aus, so erhält man einen grünlichgelben, auf Eisensalze kaum wirkenden Auszug, welcher eben so wenig scharf schmeckt, als der Samenrückstand und beim Erkalten warzenförmige Krystallgruppen absetzt. Diese zeigen sich nach dem Abwaschen mit Aether sehr schwer in Alkohol löslich, krystallisiren aus ihrer wässrigen Lösung nicht, färben Eisenoxydsalze nicht, entwickeln mit Alkalien keinen stechenden Senfgeruch und bestehen aus 54,0 C, 10,7 H, 2,8 N, 9,4 S, 23,1 O. Uebrigens haben sie die Eigenschaften des Sulphosinapisins. — Simon fand, dass, wenn man unabgepressten**) schwarzen Senfsamen mit Alkohol von 94 p. C. auszieht, das erhaltene Extract mehrmals mit vielem Aether behandelt, den Aether abdestillirt, das ätherische Extract durch Waschen mit kleinen Mengen Aether von Zucker, Oel und Harz be-

*) Es ist nicht ganz sicher, ob R. und B. diesen Versuch mit schwarzem oder weissem Senf anstellten. Anm. des Uebers.

**) Das Abpressen ist unnöthig, da es einmal das fette Oel nicht ganz entfernen kann. Anm. des Uebers.

freit, den Rückstand in kaltem Alkohol von 90 p. C. auflöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt, filtrirt und stehen lässt — sich eine schuppig-krystallinische Substanz absetzt, welche durch Auflösung in Aether und Krystallisation aus Alkohol gereinigt werden kann. Diese Substanz, welche Simon Sinapisin nennt, bildet blendend weisse, in Alkohol, Aether und Oelen leicht lösliche in Säuren und Alkalien unlösliche, von Schwefel freie, sublimirbare Krystallschuppen, welche Alkalien nicht gelb färben. Vermischt man diese von dem Sulphosinapisin deutlich verschiedene Substanz mit Emulsin aus Senfsamen, so wird durch Erwärmung ätherisches Senföl gebildet; aber nur das schwefelhaltige Emulsin der Senfsamen, kein anderes kann die Bildung des Oeles herbeiführen. —

Hiernach scheint es allerdings, als ob der schwarze Senf das wahre Sulphosinapisin gar nicht enthalte und man die hierauf bezüglichen Thatsachen nur vom weissen Senf zu verstehen hätte. Die nachtheilige Wirkung der oben angegebenen Einflüsse würde also theils in einer Coagulation des Emulsins, theils in einer Zerstörung der in demselben enthaltenen Schwefelverbindung, welche jedenfalls zu Erzeugung des schwefelhaltigen Oeles nöthig ist, begründet sein. Nach den Simon'schen Versuchen würden nur noch Analysen des Sinapisins, Senfsamenemulsins und Senföls zu völligem Verständniss nöthig sein. Indessen bieten folgende Versuche von Faure noch Gegenstände näherer Untersuchung dar: Das durch Aether aus dem schwarzen Senfmehl gezogene Oel ist grün — die grüne Farbe kann durch Alkohol entzogen werden, der dann beim Abdampfen eine kleine Menge grüner, scharfer Substanz zurücklässt. Zieht man nach F. das Senfmehl sogleich oder nach Behandlung mit Aether durch Alkohol aus, so liefert der Alkohol beim Abdampfen (wobei reiner Alkohol überdestillirt) eine grüne, bittere, sauer reagirende, beim Anrühren mit Wasser Sulphosinapisin (oder Sinapisin?) abscheidende Substanz. Der Senfmehlrückstand ist dann geschmacklos und giebt kein Oel mehr. Auch säure-, oder alkalihaltiges Wasser entzieht dem Senfsamen die Schärfe und wenn man die Lösung neutralisirt, fällt derselbe grüne, Sulphosinapisin enthaltende Körper nieder. — Ob hiernach eine, Eisenoxydsalze röthende Substanz, oder ausser dem schwefelhaltigen Emulsin überhaupt noch eine Schwefelverbindung im schwarzen Senf fertig vorkomme, ist zweifelhaft, daher also auch gar nicht zu entscheiden, ob wirklich eine Schwefelcyanverbindung vorhanden sei. Dass sich aber bei Zersetzung des Senföls Schwefelcyan entwickelt, ist gewiss]

Das ätherische Senföl, (namentlich durch Dumas und Pelouze untersucht) wie man es erhält, wenn Senfsamenmehl mit lauem Wasser einige Zeit digerirt und dann destillirt wird, ist gelblich, von einem spec. Gew. = 1,02 bis 1,038. Nach der Rectification ist das spec. Gew. = 1,015; der Kochpunkt nach D. und P. 143° und das spec. Gew. des Dampfes 3,4. An der Luft

verändert sich das Oel nicht besonders. Das Oel ist in Alkohol und Aether leicht, auch in 50 Th. Wasser löslich. Die Lösung röthet Eisenoxydsalze nicht, wird an der Luft nicht sauer, verliert aber allmählig die Schärfe. Sie fällt Bleizucker, Zinnsalz und Eisensalze nicht, aber salpetersaures Silber schwarzbraun, Quecksilbersalze weiss, Goldchlorid braun, Bleiessig weiss, allmählig schwarz werdend. Phosphor und Schwefel löst es gut auf. Metallisches Quecksilber wird zwar schwarz, entzieht aber dem Oele die Schärfe nicht. Chlor wird von dem Oele unter Bildung von Salzsäure absorbirt; Salpetersäure und Königswasser zerstören das Oel unter Bildung von Schwefelsäure; Kalium zersetzt das Oel unter Explosion — der Rückstand enthält Schwefelkalium und Cyankalium. Kali beraubt das Oel allmählig seiner Schärfe und es bildet sich unter Ammoniakentwicklung Schwefelkalium und Schwefelcyankalium. Durch Absorption von Ammoniakgas, so wie durch Behandlung mit flüssigem Ammoniak liefert das Senföl einen krystallinischen, nach mehrmaligem Umkrystallisiren farblosen, geruchlosen, bitteren Körper, welcher bei 70° schmilzt, in der Hitze zersetzt wird. Die wässrige Lösung dieses Körpers soll sich nach D. und P. gegen Reagentien indifferent verhalten. [Aschoff fand, dass sie von Chlor getrübt werde, mit Brom (auch mit Jod) einen rothbraunen, öligen Körper liefere, von Quecksilberoxydulsalzen grau, von Goldchlorid braun gefällt werde und bei gehöriger Concentration mit salpetersaurem Silber einen weissen, krystallinischen, auch im Dunkeln schwarz werdenden Niederschlag gebe, der in der Hitze einen Geruch von Senföl und Cyan-s entwickelt und Schwefelsilber zurücklässt. Salpetersäure giebt damit schwefelsaures Ammoniak, Alkalien unter Ammoniakentwicklung Schwefelcyan- und Schwefelmetalle.] — Das ätherische Senföl besteht nach D. und P. aus 49,9 C, 5,0 H, 14,5 N, 20,3 S, 10,3 O = C_{32} H_{40} N_8 S_6 O_5. Die Ammoniakverbindung — welche nach ihrem Verhalten nicht wohl Senföl enthalten kann, besteht aus 42,7 C, 6,9 H, 24,6 H, 16,8 S, 8,9 O = C_{32} H_{64} N_{16} S_8 O_5, was allerdings Senföl plus 4 N_2 H_6 wäre*).

*) Auf der Entwicklung des scharfen ätherischen Senföls beruht die Anwendung des schwarzen Senfsamens (*semen sinapi*) als Rubefaciens. Man wird daher bei Sinapismen sowohl die Anwendung des heissen Wassers, Alkohols u. s. w. vermeiden, als auch bei Bereitung des Oeles selbst oder des destillirten Wassers (welche obgleich noch nicht in unsern Pharmakopöen officinell, doch neuerdings sehr in Anwendung kommen) auf die gehörige Beobachtung der Bedingungen zu Erzeugung des Oeles achten müssen. Darauf beruhen die Darstellungsmethoden von Robiquet und Boutron, Wittstein und Hesse, welche im wesentlich vollkommen mit den für Darstellung des Bittermandelwassers angegebenen übereinstimmen. Wesentlich ist, dass man das heisse Wasser nicht gleich einwirken lasse, sondern erst nach mehrstündiger lauer Digestion destillire

[b] Schärfe des weissen Senfs. Die Angabe von John, dass auch der weisse Senf (*semen Erucae*) bei Destillation mit Wasser ein gelbes, scharfes ätherisches Oel gebe, ist durch Robiquet und Boutron, so wie durch Simon vollständig widerlegt. Indessen wollen wir des Zusammenhanges wegen die über die Natur der nicht flüchtigen Schärfe, welche dieser Samen bei Behandlung mit Wasser entwickelt, vorhandenen Untersuchungen hier mittheilen. Die über Sulphosinapisin vorhandenen Angaben gelten vorzüglich vom weissen Senf. Wahrscheinlich ist auch die oben mitgetheilte Angabe von R. und B. über das durch Alkohol unmittelbar ausgezogene Sulphosinapisin hieher zu beziehen. Simon fand, dass man durch Ausziehung des weissen, unabgepressten Senfsamens mit Alkohol von 94 p. C., Abdestilliren des Alkohols und Erkaltenlassen des Rückstandes Krystalle von Sulphosinapisin erhalte. — Durch Aether wollen R. und B. aus abgepresstem Senf eine röthliche, sehr scharfe, nicht flüchtige, geruchlose, schwefelhaltige Substanz erhalten haben, welche sich in Alkohol und Aether löste — Eisenoxydsalze aber nicht röthete. Behandelten sie aber das Senfmehl mit säurehaltigem

---

— keinen Alkohol zusetze — und sich, sei es nun durch Anwendung des Dampfes oder auf andere Weise, gegen Anbrennen und Uebersteigen der Masse sicher stelle. — Essig wirkt nicht nachtheilig, da er nicht concentrirt genug ist, sondern erhöht eher die Wirkung. — Dass man den Senfsamen auch zu Bereitung des Tafelsenfs oder Mostrichs oder auch für sich als Gewürze benutzt, ist bekannt; auf die verschiedenen Recepte zu Bereitung des Mostrichs, welcher immer Wein, Zucker, Most, Essig und irgend ein Gewürz zu enthalten pflegt, einzugehen, ist hier der Ort nicht. Dagegen müssen hier noch folgende Bemerkungen Platz finden: Der weisse Senf wird zwar bei Concurrenz von Wasser auch scharf, es entwickelt sich aber dabei, wie wir sogleich sehen werden, kein ätherisches Oel, und die Schärfe ist nicht flüchtig. Bei längerem Stehen entwickelt er leicht einen hepatischen Geruch, da er an Schwefel viel leichter ist, auch lässt er sich viel schwerer mahlen. Man sollte ihn also überhaupt nie statt des weissen Senfs anwenden oder wenigstens als ein Mittel anderer Art betrachten. Der Apotheker darf bei uns kein Senfmehl kaufen, sondern nur die Samen, um vor einer Verfälschung sicherer zu sein und allerdings wird das gelbe Mehl des weissen Senfs weit öfterer verfälscht, als das graue Mehl des schwarzen. Die Verfälschung lässt sich nur nach Grad und Art der Schärfe bestimmen. Indessen kommt aus England ein sehr gutes und wirksames Senfmehl, welches gelb aussieht, obgleich es von *Sinapis nigra* stammt. Dasselbe wird nämlich auf eine eigene Weise, welche eine Trennung der schwarzen Samenhülsen bewirkt, dargestellt. Sehr grobe Verfälschungen kommen mit blossem Mehl vor, welches man durch Curcuma färbt und mit *Sem. capsici* schärft. Anm. des Uebers.

Aether, so rötheten die Lösungen der scharfen Substanz Eisenoxydsalze und der Rückstand gab an Alkohol ein ebenfalls Eisensalze röthendes Sulphosinapisin ab, während das unmittelbar durch Alkohol erhaltene Sulphosinapisin die Reaction nicht zeigte. Hiernach scheint die Röthung der Eisensalze nicht vom Sulphosinapisin an sich herzurühren. Simon hat neuerdings folgende Versuche über die Schärfe des weissen Senfs gemacht: Durch Destillation mit Wasser giebt der weisse Senf nur ein fades Destillat und der Rückstand ist auch nicht scharf. Eine frische Senfsamenemulsion ist scharf, erwärmt man sie aber und versucht sie, selbst ohne Anwendung von Wärme, auszutrocknen, so geht die Schärfe weg. Alkohol zieht Sulphosinapisin aus und der Rückstand wird durch Wasser nicht mehr scharf. Unmittelbare Ausziehung des abgepressten Samens mit Aether liefert kein scharfes Extract, wohl aber wenn man das Senfpulver einige Zeit vorher mit etwas Wasser anmacht. Aus dem durch Aether erschöpften Mehl zieht Alkohol noch viel Sulphosinapisin mit Zucker vermengt aus. Trocknes Senfmehl wird durch Uebergiessen mit Wasser sogleich scharf und sauer, durch absoluten Alkohol nicht. — Das scharfe und saure ätherische Extract löst sich in Alkohol, die Lösung zersetzt sich bald unter Schwefelwasserstoffgeruch und setzt ein braunes, von Schwefel freies Weichharz ab, während alle Säure in die wässrige Flüssigkeit übergeht; Alkalien entfernen die Säure vollkommen. Vor der Entsäuerung giebt das Extract mit Königswasser Schwefelsäure. Stellt man es an die Luft hin, so erzeugen sich darin harte, krystallinische Körper, welche sich in Wasser und Alkalien gar nicht, in Alkohol sehr schwer, in Aether und Oelen leicht lösen, Eisenoxydsalze nicht röthen und keinen Schwefel enthalten. Simon nennt diesen Körper Erucin. — Die durch Wasser aus dem scharfen Extract ausziehbare Säure, Schwefelsenfsäure, lässt sich durch vorsichtiges Abdampfen, Ausziehen des Rückstandes mit Aether und Auflösen in Alkohol krystallisirt erhalten; sie röthet Eisenoxydsalze, färbt aber weder Alkalien gelb, noch ist sie flüchtig. Durch Destillation des scharfen Senfextracts erhält man neben Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure und Ammoniak auch eine Säure, welche Eisenoxydsalze röthet. — Aus dem Sulphosinapisin lässt sich diese Säure weder durch Säuren, noch Alkalien erzeugen; aber die wässrige Lösung des Sulphosinapisins wird durch die galvanische Säule unter Wasserzersetzung sauer.]

c) Meerrettigöl (*huile de raifort, oil of horse radish*), aus der Wurzel der *Cochlearia armoracia*; wird in sehr geringer Menge erhalten, ist hellgelb, schwerer als Wasser, sehr flüchtig, von unerträglich scharfem Geruch und sehr reizender Wirkung auf die Haut. In Wasser ist es wenig löslich; die neutrale Lösung fällt Blei- und Silbersalze schwarz. Auch die blanken Destillationsgefässe beschlagen bei Destillation des Meerrettigs mit Wasser. Es löst sich in Alkohol. Wenn es sehr alt wird setzt es nadelförmige, sil-

berglänzende Krystalle eines flüchtigen, nach Meerrettig, in der Wärme jedoch kampherartig riechenden Stearoptens ab. — Die bekannte Anwendung des Meerrettigs als sehr wirksames Rubefaciens braucht wahrscheinlich nicht allein auf dem scharfen Oele, sondern einer Schärfe von ähnlicher Natur, wie die des weissen Senfs.

d) Löffelkrautöl (*scurvy-grass oil*) aus dem Kraute der *Cochlearia officinalis*; gelb, sehr flüchtig, schwerer als Wasser, von durchdringendem, reizendem Geruch; in Alkohol löslich und damit destillirbar (*spir. cochleriae*).

e) Knoblauchöl (*huile d'ail, oil of garlic*), aus Kraut und Zwiebeln von *Allium sativum*, sehr flüchtig, gelb, schwerer als Wasser, von scharfem Geruch und Geschmack, erregt Hautentzündung; entwickelt beim Verbrennen schweflige Säure.

f) Zwiebelöl (*huile d'oignons, oil of onions*), durch Destillation des ausgepressten Zwiebelsaftes, farblos, sonst wie das vorige.

[Aehnlichen Oelen verdanken wahrscheinlich alle Cruciferen und Alliaceen die sie auszeichnende Schärfe, in allen bis jetzt untersuchten Pflanzen dieser Familien ist auch Schwefel gefunden worden. Die beim schwarzen und weissen Senf angeführten Thatsachen scheinen zu beweisen, dass die Schärfe den Oelen dieser Familien eben so wenig an sich zukommt, wie die Blausäure dem Bittermandelöl; sie scheint von einer besonderen schwefelhaltigen Verbindung herzurühren, welche das Oel constant begleitet, damit übergeht, vielleicht für sich nicht flüchtig (wie die Schärfe des weissen Senfs), aber sehr leicht zerstörbar ist und deren Entstehung eben von dem Aufeinanderwirken schwefelhaltiger Bestandtheile des Samens (des Sinapisins und schwefelhaltigen Samenemulsins im schwarzen, des Sulphosinapisins und Erucins im weissen Senf) unter Concurrenz von Wasser entsteht — daher von allen ein solches Einwirken verhindernden Umständen aufgehoben wird. Dass sie auch ohne ätherisches Oel bestehen könne, scheint der weisse Senf zu beweisen. Es fragt sich nun, ob in allen jenen Pflanzen, denen früher eine besondere Schärfe (*Principium acre*) zugeschrieben wurde, Aehnliches Statt finde. Die Beobachtungen über flüchtige Pflanzenalkaloide, über Clematin und Anemonin scheinen nicht dafür zu sprechen, dass diese Schärfe stets ätherisch-öliger Natur oder ähnlicher Entstehungsart sei. Dagegen scheinen die Wurzeln von *Arum maculatum* und *Dracunculus*, von *Polygonum hydropiper*, *Scilla maritima* u. s. w., welche alle bei Destillation mit Wasser bald scharfe, bald nicht scharfe Destillate liefern (deren Bildung also von gewissen Umständen abhängt) und welche ihre Schärfe durch Wärme, Weingeist, Säuren u. s. w. sehr leicht verlieren*), hierher zu gehören. Wir wer-

*) Und zwar viel wahrscheinlicher durch Zerstörung, als durch Verflüchtigung. Anm. des Uebers.

den bei den einzelnen hierher gehörigen Pflanzen die in dieser Beziehung vorhandenen, noch sehr unvollkommenen Erfahrungen anführen, da man bis zu wirklicher Isolirung des scharfen Princips (wo sich dieses nicht als ein Stoff anderer Art auswies, z. B. die Manihotsäure) noch nirgends gelangt zu sein scheint]

[17) Fuselöle. Alle durch weinige Gährung entstandenen Flüssigkeiten enthalten in verschiedener Menge ein ätherisches Oel, welches dem Getränke einen characteristischen Geschmack ertheilt, der nicht immer angenehm ist und den man daher auf mannichfache Weise zu entfernen strebt. Nur im Weine scheint ein solches Oel — Fuselöle nennt man sie überhaupt — gerade den characteristischen, vom Alkoholgeschmack so verschiednen Weingeschmack zu bedingen; im Getreidebranntwein und Kartoffelbranntwein dagegen schmeckt es unangenehm, ist wohl auch in grösserer Menge von schädlichen Wirkungen. — Man hat nun zwar früher allgemein angenommen, dass diese Fuselöle schon vor der Gährung in den Trauben, dem Getreide und den Kartoffeln vorhanden seien, man hat wenigstens später ihre Entstehung blos durch eine Einwirkung der Hitze bei der Destillation auf das in den Getreidehülsen und dem Hüllen des Kartoffelstärkmehls enthaltene fette Oel erklären zu können geglaubt; indessen haben die neuern Beobachtungen über die eigentliche Constitution dieser Fuselöle unwiderleglich gezeigt, dass der Gährungsprocess selbst bei ihrer Bildung wesentlich concurrirt — wie man denn auch keines dieser Oele aus den ungegohrenen Weintrauben, den Getreidehülsen und der Kartoffelstärke unmittelbar durch Aether ausziehen kann, vielmehr dann nur ein fettes Oel von andern Eigenschaften erhält. — Buechner und Andere haben endlich neuerdings nachgewiesen, dass mehrere Pflanzen, wie z. B. *Gentiana centaurium*, *Marrubium album*, welche bei unmittelbarer Destillation mit Wasser gar kein oder ein anderes ätherisches Oel liefern, nach vorgängiger Gährung mit Wasser eigenthümlich riechende Oele bei der Destillation entwickeln, welche man demnach Fermentöle genannt hat. — Nach diesen Bemerkungen wird es einleuchten, dass die Natur dieser Oele füglich erst nach Abhandlung des Gährungsprocesses und seiner andern Produkte verstanden werden kann, daher wir also dort darauf zurückkommen werden.]

Capitel V.

Balsame und Harze *(Resinae; baumes et resines; balsams and resins).*

Die Harze sind im Pflanzenreiche ausserordentlich verbreitet, so dass man nicht leicht eine Pflanzenanalyse finden wird, in der nicht Harz vor-

kommt. Man bezeichnet aber im Allgemeinen mit dem Namen Harz Substanzen, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich, in der Wärme schmelzbar, mit russender Flamme brennbar, aber nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. Im reinen Zustande sind sie wohl alle hart, pulverisirbar, von dem eigenthümlichen Harzglanze und glasigem Bruche, wahrscheinlich auch geruch- und geschmacklos. Indessen findet man sie eben so selten ganz ohne Geruch und Geschmack wie ohne Farbe. [Nur sehr wenige lassen sich farblos darstellen, noch wenigere krystallisiren aus ihren alkoholischen Lösungen. Einige sogenannte krystallisirte Harze (namentlich die *sous-résines* von BONASTRE) sind aber gleichzeitig sublimirbar und daher wahrscheinlich den Stearoptenen näher als den Harzen. Auch die Consistenz der Harze ist oft nicht die angegebene, was in vielen Fällen deutlich von beigemengtem ätherischem Oele abhängt, in andern Fällen seinen Grund ebenfalls in einer Beimischung oder unvollkommener Bildung haben mag. Die grossen Verschiedenheiten im spec. Gew. der Harze (0,9 — 1,2) hängen vielleicht von ähnlichen Umständen ab.] Alle Harze sind idioelektrisch und werden beim Reiben negativ. Sie enthalten keinen Stickstoff, aber stets Sauerstoff — Kohlenstoff und Wasserstoff scheinen bei den bisher analysirten Harzen in einem sehr einfachen, dem Verhältnisse 5 : 8 sehr nahe kommenden oder damit übereinstimmenden Verhältnisse zu stehen. Durch trockne Destillation geben daher die Harze Kohlensäure, brennbare Gase, Brenzöl, saures Wasser, Kohle. — Die Unlöslichkeit in Wasser hält bei allen Harzen Stich *). Die Auflöslichkeit in Alkohol findet in sehr verschiedenen Graden Statt; doch beträgt sie nach TINCAL nie mehr als $\frac{1}{4}$. Die durch Wasser milchig werdende Lösung reagirt auf Lackmus oft sauer. In Holzgeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, ätherischen Oelen sind fast alle Harze löslich, auch lassen sie sich meist mit Fetten, namentlich Trockenölen, zusammenschmelzen. Schwefel, vielleicht auch Phosphor, lässt sich mit allen Harzen zusammenschmelzen. — Ob sich Chlor mit den Harzen verbinden kann, ist noch nicht ermittelt. — Concentrirte Schwefelsäure löst die Harze auf; in der Hitze tritt Zersetzung ein, wobei sich nach HATCHETT erst künstlicher Gerbstoff bildet und dann Kohle (43 — 68 p. C. des Harzes) ausgeschieden wird. Concentrirte Salpetersäure wirkt in der Wärme ebenfalls auflösend und zersetzend; dabei bildet sich nach HATCHETT meist eine dunkelgelbe, harzige Substanz, künstlicher Gerbstoff, zuweilen Oxalsäure. Salzsäure und Essig-

*) Doch nehmen manche unter gewissen Umständen, z. B. wenn sie durch Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällt werden, etwas Wasser auf und in diesem hydratischen Zustande — der durch Trocknen in den gewöhnlichen wieder übergeht, scheinen sie nicht ganz unlöslich zu sein. Anm. des Uebers.

säure wirken wenig auflösend. — Dagegen sind fast sämmtliche Harze in ätzenden Alkalien gut auflöslich (wie HATCHETT zuerst am Fichtenharze nachwies) und UNVERDORBEN hat unwiderleglich gezeigt, dass sich dabei eine Verbindung der Base mit dem unveränderten Harze bildet, welche unter gewissen Umständen völlig neutral erhalten werden kann. Ammoniakgas wird von gepulverten Harzen absorbirt, auch mit Kalkwasser und Barytwasser, und durch doppelte Zersetzung mit vielen Metalloxyden lassen sich Verbindungen erzeugen. Alle diese Verbindungen nennt man Resinate; sie sind fast alle in Aether, viele auch in Weingeist, aber nur die alkalischen (Harzseifen) in Wasser löslich. Säuren fällen aus der Lösung der Harzseifen das Harz aus und zwar zuweilen in Gestalt eines weissen, wahren Hydrats, welches sich bei 100° trocknen lässt und erst beim Schmelzen das Wasser abgiebt. Diese Hydrate sind oft etwas in Wasser löslich. Dieser Verwandtschaft zu Alkalien wegen hat man manchen Harzen die Namen von Säuren gegeben, wie man weiterhin sehen wird *). Indessen findet eine solche Verwandtschaft nicht immer in gleichem Grade Statt. UNVERDORBEN hat vier Grade unterschieden: 1) Stark negative Harze: In Aetzammoniak leicht löslich — die Lösung wird durch Kochen nicht zersetzt; zersetzen im Kochen kohlensaure Alkalien unter Bildung einer Harzseife und doppelkohlensauren Salzes; reagiren in alkoholischer Lösung sauer **). 2) Mittelmässig negative Harze: Lösen sich in Ammoniak, die Lösung wird aber beim Kochen zersetzt; lassen sich aus der sauer reagirenden alkoholischen Lösung unmittelbar mit essigsaurem Kupferoxyd fällen; zersetzen Kohlensaure Alkalien ebenfalls. 3) Schwach negative Harze: Lösen sich nur in Kali und Natron, werden nicht von essigsaurem Kupfer, aber von Bleizucker gefällt. 4) Indifferente Harze: Lösen sich selbst in fixen Alkalien nicht auf. — [Weder die chemische Zusammensetzung, noch dieses Verhalten zu Basen lässt sich jedoch vor der Hand zu einer durchgreifenden Eintheilung der in der Natur vorkommenden Harze benutzen. Diese Harze sind nämlich durchgängig Gemenge — und zwar zunächst überhaupt von Harz mit ätherischen Oelen, Wachs, Fett, verschiedenen Säuren u. s. w. — wozu bei freiwillig ausgeflossenen Säften oft noch Stärkmehl, Gummi, Alkaloide u dergl. kommen — dann aber auch, abgesehen von jenen Begleitern, von mehreren Harzen (2 — 5 und mehr) untereinander.

*) Wird schon dieses für nicht wohl zulässig gehalten, so ist es jedenfalls noch unzulässiger, die gesammten Harze (incl. Caoutchouc!) geradezu unter die Säuren zu stellen, wie z. B. HERBERGER thut.
Anm. des Uebers.

**) Von dieser stark sauren Classe der Harze finden sich jedoch sehr wenig Repräsentanten unter den natürlich gebildeten Harzen.
Anm. des Uebers.

Zu Trennung dieser verschiedenen Harze lassen sich zwar bis zu gewissem Grade schon die Löslichkeitsverhältnisse derselben an sich benutzen, aber UNVERDORBEN hat durch Benutzung des Verhaltens zu Basen und der daraus entstandenen Verbindungen wieder zu Lösungsmitteln erst den wahren Weg der Trennung gezeigt. Der Einfachheit wegen unterscheidet man die einzelnen Harze eines in der Natur vorkommenden Harzes durch Buchstaben, wozu sich die griechischen, ihrer Namen wegen, am Besten eignen: demnach Alphaharz, Betaharz, Gammaharz u. s. w. Bei der Unvollständigkeit unserer Kenntnisse über alle diese einzelnen Harze führt es nur zu Weitläufigkeiten, alle einzeln nach einer bestimmten Classification aufzählen zu wollen, selbst wenn man dabei nur der alten Eintheilung nach der Consistenz in Hartharze und Weichharze mit Unterabtheilungen nach dem Grade der Löslichkeit in Alkohol und dem scharfen oder milden Geschmacke (wie GMELIN) folgt *). Es ist demnach vor der Hand zweckmässiger, die Harze zu nehmen, wie man sie in der Natur findet oder unmittelbar darstellt, sie nach ihrem allgemeinen Verhalten in dieser Beziehung zu classificiren und die Gemengtheile dann bei jedem einzelnen Harze aufzuführen.

Die Harze fliessen entweder von selbst aus den Pflanzen — die dann allemal Bäume oder Sträucher sind — aus, oder man gewinnt sie durch Auskochen der Pflanzentheile mit Alkohol und Fällen des Decocts durch Wasser. In beiden Fällen wird nur selten ein reines Harz gewonnen. Wir sehen hier ab von jenen Substanzen, welche als Aggregat sämmtlicher fester Bestandtheile eines wahren Pflanzensafts angesehen werden müssen — was sich namentlich durch Anwesenheit von Gummi und Stärke zu erkennen giebt. Diese Stoffe, wie z. B. *Asa foetida*, Scammonium, Opium, Galbanum, Sagapenum, Myrrhe u. s. w., können nicht wohl anders, als unter der Rubrik „Pflanzensäfte" in der letzten Abtheilung abgehandelt werden. Die darin vorkommenden Harze werden hier kurze Erwähnung finden, wie diess bereits mit den ätherischen Oelen dieser Gemenge geschehen ist. In den nun bleibenden Harzen kommen nur ätherisches Oel, einige Säuren, Wachs und vielleicht fettes Oel als Beimengungen vor und es kann kaum bezweifelt werden, dass diese in einer gewissen chemischen Beziehung zu den Harzen selbst stehen. Wir erinnern dabei nur an die in dem vorhergehenden Abschnitt wiederholt gemachten Bemerkungen, welche ein Entstehen

*) Die hier und da vorkommenden Abtheilungen der Halbharze und Unterharze haben gar keine haltbare Begründung. BONASTRE nannte nur die in kaltem Alkohol unlöslichen, aus heissem Alkohol beim Erkalten krystallisirenden, meist flüchtigen, also den Stearoptenen sehr ähnlichem Harze *sous-résines*; neuere haben den Begriff oft sehr ausgedehnt. Anm. des Uebers.

der Harze aus ätherischen Oelen in vielen Fällen so deutlich nachweisen, dass selbst bei denjenigen Harzen, welche wir unmittelbar als solche und scheinbar ohne begleitendes Oel aus den Pflanzen gewinnen, der Zweifel entstehen kann, ob die Natur selbst überhaupt unmittelbar Harze erzeuge, oder nicht vielmehr stets ursprünglich ätherisches Oel bilde, welches sich dann in Harz verändere. Die gemengte, variable Beschaffenheit der Harze, die Aehnlichkeit der krystallisirten Harze mit Stearoptenen, endlich die bis jetzt erlangten analytischen Resultate sind dieser Ansicht nicht ungünstig; ganz besonders auch die bereits im Wesentlichen beim Zimmtöl erwähnten neuern Resultate über die Natur der zimmtsäurehaltigen Balsame. — Auf der andern Seite finden wir unter den Weichharzen zuweilen eine grosse Aehnlichkeit mit der durch die sogenannte Verharzung der fetten Oele gebildeten Substanz. Dass Zimmtsäure und Benzoësäure, welche constante Beimengungen gewisser Harze sind, zu den ätherischen Oelen in ganz bestimmter Beziehung stehen, ist mehrmals erwähnt worden. — Wir werden demnach die natürlichen Harze unter folgenden Abtheilungen abhandeln: a) Flüssige, zimmtsäurehaltige, mit ätherischem Oele gemengte Harze — eigentliche Balsame; b) feste, benzoësäurehaltige und mit wenig ätherischem Oele gemengte Harze (Benzoë und Storax), von den Franzosen noch zu den Balsamen gerechnet. c) Bernstein; enthält Oel und Bernsteinsäure. d) Flüssige, ätherisches Oel, aber keine Säure (?) enthaltende Harze (Terpentin u. s. w.); von den deutschen Chemikern zu den Balsamen gerechnet, da diese darunter nur ein flüssiges Gemenge von ätherischem Oel und Harz verstehen und von dem Säuregehalte ganz absehen. e) Feste, mit wenig ätherischem Oel gemengte, aber säurefreie Harze. Sind am vollständigsten untersucht und enthalten oft krystallisirbare, flüchtige, den Stearoptenen ähnliche Stoffe, *sous-résines* von Bonastre. f) Feste, von ätherischem Oel freie Harze. g) Mit Wachs gemengte Harze. h) Weichharze. i) Vogelleim, *Glu* der Franzosen.

Dass sich unter gewissen Umständen Harze auch künstlich bilden, ist längst bekannt. Indessen sind wohl nur die durch Verharzung der ätherischen Oele an der Luft oder durch oxydirende Einflüsse — vielleicht auch die auf ähnliche Weise aus den trocknenden Oelen entstehenden wahre Harze. Die Salpetersäure erzeugt bei ihrer Einwirkung auf viele Stoffe harzähnliche Körper, welche aber nur als Uebergangsstufen zu späteren Produkten, namentlich Pikrinsalpetersäure u. s. w. zu betrachten sind. Sie sind eben so wenig wahres Harz, wie der künstliche Gerbstoff wahrer Gerbstoff ist *). Uebrigens sind alle diese künstlichen Harze noch wenig unter-

*) Das künstliche Harz aus Indig enthält sogar Stickstoff, ist dazu in

sucht, was namentlich für die Aufklärung des Verhältnisses zwischen ätherischem Oel und Harz zu bedauern ist. Auch Kali erzeugt durch seine Einwirkung auf Weingeist ein Harz, von dem späterhin die Rede sein wird.

Was übrigens die im Folgenden zu beschreibenden Harze anlangt, so können dabei natürlich nur die freiwillig ausfliessenden möglichst vollständig, die künstlich auszuziehenden aber nur in so weit berücksichtigt werden, als sie entweder genau untersucht oder doch praktisch wichtig sind.]

a) Flüssige Harze mit ätherischem Oel und Zimmtsäure, eigentliche Balsame.

[Die im Folgenden zu beschreibenden halbflüssigen Substanzen sind Gemenge von Harz, ätherischem Oel und Zimmtsäure in verschiedenen Verhältnissen. Bereits unter den ätherischen Oelen ist erwähnt worden, dass nach den neuesten Versuchen von Fremy das eigenthümliche Oel — Cinnamein —, welches übrigens ein Gemenge von schon fertigem Cinnamylwasserstoff (Zimmtöl) mit einem andern öligen Körper sein kann — als die Grundlage dieser Balsame angesehen werden muss. Die andern Gemengtheile sind Produkte von der Veränderung dieses Oeles und ihr gegenseitiges Verhältniss hängt daher lediglich von äussern Umständen ab. Die richtige Erkenntniss der Constitution dieser Balsame wurde früher dadurch verhindert, dass man die Säure, welche sich ihnen in Gesellschaft des Harzes durch Alkali entziehen lässt, für Benzoësäure hielt. — Da hiernach das Verhältniss der Gemengtheile in den Balsamen ein sehr variables ist und sich auch während der Aufbewahrung noch verändern kann, bliebe eigentlich noch zu ermitteln, welcher Bestandtheil der eigentlich therapeutisch wirksame ist, oder ob der Balsam, abgesehen vom Verhältniss der Gemengtheile, als Ganzes wirkt. Manche halten das Harz, andere das Oel für vorzüglich wirksam, aber man ist noch zu keinem Resultate gekommen. — Die Balsame werden alle in besserer Qualität durch freiwilliges Ausfliessen aus in die Rinde gemachten Einschnitten, in schlechterer, meist sehr gefärbter, durch Auskochen erhalten; letztere Qualität enthält mehr Harz. An der Luft verharzen sich die Balsame allmählich und trocknen zu einer fast nur aus Harz und Zimmtsäure bestehenden Masse ein.]

1) Perubalsam (*Balsamum peruviamum, baume de Pérou, balsam of Peru*), von *Myroxylon peruiferum*. Die freiwillig ausgeflossene Sorte ist fast farblos, von angenehmem Geruch und scharfem Geschmack; sie löst sich in

---

Alkohol unlöslich, also nur wegen der Verbindbarkeit mit Alkalien Harz genannt worden.

Anm. des Uebers.

Alkohol vollständig, in Aether mit Zurücklassung einer weissen Substanz, an der Luft färbt sie sich braun und trocknet ein (*Opobalsamum siccum*), enthält dann nach Trommsdorff nur noch eine Spur Oel, 12 Benzoësäure (Zimmtsäure), 88 Harz. Die durch Auskochen gewonnene, vielleicht auch hier und da nur durch Veränderung jener entstandene, Sorte ist dickflüssiger, dunkelbraun (*bals. peruv. nigrum*), von einem spec. Gew. = 1,15. An der Luft wird sie nicht hart, bei 287° kocht sie, giebt erst Oel und zersetzt sich dann gänzlich. Der Balsam ist mit Flamme brennbar. Wasser nimmt Zimmtsäure daraus auf. Absoluter Alkohol wirkt leicht, wasserhaltiger nicht vollständig lösend; Aether lässt einen Theil des Harzes zurück. Mandelöl löst auch nicht Alles. Terpentinöl giebt in der Wärme mit der Hälfte seines Gewichts eine klare, sich in zwei Schichten theilende Lösung. Aehnlich, aber in geringerem Grade, wirkt Olivenöl. Mit Copaivabalsam lässt sich der Perubalsam gut mischen, jedoch nur bis zu ¼ Schwefelsäure vermischt sich damit zu einer dicken rothbraunen Masse und wirkt in der Wärme erst völlig verharzend und dann wie auf Harze im Allgemeinen. Salpetersäure bewirkt Zersetzung unter Bittermandelgeruch und wirkt dann weiter auf das Harz. Kalilauge scheidet das Oel ab und verbindet sich mit Harz und Zimmtsäure zu einer Seife. Auch durch kohlensaure Alkalien lässt sich die Säure entziehen. — Nach Stoltze soll der schwarze Balsam 69,0 Oel, 20,7 in Alkohol leichtlösliches Harz, 2,4 schwerlösliches Harz, 6,4 Säure, 0,6 Extractivstoff, 0,9 Wasser enthalten. Es ist aber noch einestheils die Frage, ob Stoltze's Scheidungsmethode, welche wir bereits beim Perubalsamöl angeführt haben, vollkommen genau war, anderntheils lässt sich wohl nichts Allgemeingültiges über diese Verhältnisse aufstellen.

Aus der über das Oel des Perubalsams gegebenen Darstellung ist ersichtlich gewesen, dass nicht alle Untersuchungen genau dasselbe ergeben haben, was wohl an der verschiedenen Reinheit liegen mag. Es ist zu erwarten, dass man auch über die Harze verschiedene Resultate erhalten wird. Stoltze, der die Harze durch blosse Anwendung von Alkohol schied (indem er den Balsam mit 6 Theilen Alkohol von 75 p C. schüttelte, wobei das schwerlösliche Harz zurückblieb; die alkoholische Lösung verdunstete, aus dem Rückstande durch Baumöl Säure und Oel entfernte und das ungelöste Harz durch Auflösen in Alkohol von 70 p. C. reinigte), fand folgendes: Das leichtlösliche Harz ist braun, geruch- und geschmacklos, über 100° schmelzbar, in Wasser, Aether, kalten Oelen unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich, desgleichen in Säuren und Alkalien. Die alkoholische Lösung färbt Eisenchlorür grün, fällt Bleizucker graubraun. Das schwerlösliche Harz ist dunkelbraun, geruch- und geschmacklos, leicht unter Benzoëgeruch schmelzbar, nur in absolutem Alkohol, Schwefelsäure und warmen Alkalien löslich, ebenfalls durch Bleizucker fällbar. — [Das Harz, welches

Fremy durch Behandlung des Cinnameins (Perubalsamöls) mit Schwefelsäure erhielt, war bei 100° schmelzbar und bestand aus 71,5 C, 6,4 H, 22,1 O, was sich allenfalls durch $C_{72} H_{64} O_{10} + 7 H_2 O$ d. h. Cinnamein + 7 Wasser, erklären lässt. — Es ist bereits erwähnt worden, dass Richter, Plantamour und Fremy sich des Kalis zu Abscheidung des Perubalsamöls bedienten. Letztere beide begnügten sich nachzuweisen, dass das Kali dabei Harz und Zimmtsäure binde. Richter untersuchte die alkalische Flüssigkeit genauer und will daraus ausser Benzoësäure (Zimmtsäure) noch mehrere andere Substanzen erhalten haben, die wohl noch einer Revision bedürfen. Er fällte die Flüssigkeit mit Salzsäure, filtrirte und presste den Niederschlag aus. Der Niederschlag wird durch Auskochen mit Wasser in einen löslichen und unlöslichen Theil zerlegt. Der in Wasser lösliche Theil giebt beim Abdampfen einen Rückstand, welcher in der Wärme ein Sublimat von Benzoësäure liefert und dann noch zwei beiderseits in Alkohol lösliche Säuren enthält. Der in Wasser unlösliche Theil besteht aus α und β Perubalsamharz, durch verschiedene Löslichkeit in Alkohol unterschieden. Die durch Salzsäure gefällte und filtrirte Flüssigkeit giebt beim Abdampfen einen Rückstand, aus welchem Aether ein braunes, nach Vanille riechendes, durch Kali sich verharzendes Oel (Perubalsamaromin) auszieht; der Rückstand giebt, durch Salzsäure zersetzt und mit kaltem Alkohol ausgezogen, Benzoësäure, dann durch Auskochen mit Wasser und Alkohol eine beim Erkalten in kleinen, durch Reinigung farblos werdenden, in Schwefelsäure mit rother Farbe löslichen Nadeln krystallisirbare Substanz (Myroxoin). — Die beiden erwähnten Säuren sind dadurch zu trennen, dass das Kalisalz der einen aus Alkohol beim Erkalten krystallisirt, das der andern nicht; beide Salze sind in Wasser leicht löslich und man erhält durch Zersetzung derselben mit Säuren weisse Niederschläge, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Die erste Säure (Myroxylinsäure) krystallisirt in silberweissen Blättchen, ist anfangs ohne Geschmack, später von stechendem, in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser und Alkohol leicht löslich, wasserfrei, efflorescirend, durch gewöhnliche Salpetersäure nicht, aber durch rauchende Salpetersäure unter Bittermandelgeruch zersetzbar; soll mit Schwefelsäure eine krystallisirbare Verbindung geben. Das in Wasser leicht, in kaltem Alkohol nicht lösliche Kalisalz krystallisirt in Nadeln; das Silbersalz enthält 42,5 p. C. Silber. — Die andere Säure (Myriosperminsäure) bildet ebenfalls Schüppchen, unterscheidet sich von der vorigen dadurch, dass sie zum Theil sublimirbar ist, ein in Alkohol leicht lösliches, undeutlich krystallisirendes Kalisalz und ein Silbersalz mit 45 p. C. Silber giebt. — Die Myroxylinsäure ist nichts anders als Zimmtsäure, wie die angegebenen Eigenschaften zeigen und auch die Myriosperminsäure mag wohl nichts anders sein. Das Perubalsamaromin kommt wahrscheinlich mit Fremy's

Peruvin überein; dagegen würde das Myroxoin wohl einer nähern Untersuchung bedürfen; vielleicht ist es ein der Wirkung des Kali entgangener Antheil jenes dem Zimmtöl gleich zusammengesetzten krystallisirten Stoffes, der sich nach FREMY durch Erkältung aus dem Cinnamein ausscheidet.]

2) Tolubalsam (*balsamum tolutanum s. de Tolu, baume de Tolou, balsam of Tolu*), fliesst aus *Myrospermum toluiferum* (*Toluifera balsamum*) durch gemachte Einschnitte freiwillig aus. Er ist ganz frisch hellgelb, dünn, von angenehmem ätherisch-öligem Geruch, süsslich-gewürzhaftem Geschmack. An der Luft wird er röthlich, dicker, endlich ganz fest und in dem letztern Zustande kommt er, als *Opobalsamum siccum*, in Kürbisschalen zu uns. Dieser feste Balsam hat noch ganz seinen Geruch und Geschmack, erweicht schon zwischen den Fingern, löst sich vollständig in Alkohol, Aether und Terpentinöl, unvollständig in Aether; durch Destillation mit Wasser giebt er ätherisches Oel mit etwas Zimmtsäure; auch durch Erhitzung für sich. Zu Schwefelsäure, Salpetersäure und Alkalien verhält er sich wesentlich wie der vorige, und die Säure ist nach FREMY ebenfalls Zimmtsäure. — Mit Kampher zusammengerieben giebt der Tolubalsam eine an der Luft weicher werdende Pillenmasse ohne allen Kamphergeruch.

3) Flüssiger Storax (*Liquidambar, Styrax liquida; baume de copalme; liquid styrax, liquid amber*). Dieser Balsam kommt theils aus Westindien zu uns, und rührt dann von *Liquidambar styraciflua* her, theils aus Ostindien von *Liquidambar imberbis* oder *Altingia excelsa*. Der *baume de copalme* des Handels ist bereits sehr verändert, er bildet eine rothgelbe bis braune, undurchsichtige Masse von Terpentinconsistenz, eigenthümlichem, der Benzoë ähnlichem Geruche und bitterlich aromatischem Geschmacke. Er wird mit der Zeit völlig hart und pulverisirbar. In heissem Alkohol ist dieser käufliche Storax bis auf einen kleinen Rückstand löslich. BOUILLON-LAGRANGE und GUIBOURT wiesen in dem wässerigen und alkoholischen Auszuge eine Säure in ziemlicher Menge nach, die sie für Benzoësäure hielten, welche aber nach MARCHAND's neuern Untersuchungen ebenfalls Zimmtsäure ist *). Eine alkoholische Tinctur des käuflichen Storax setzt nach

*) MARCHAND hat dabei, was wir hier nachträglich bemerken, gefunden, dass die Zimmtsäure ein saures Silbersalz mit 29,4 p. C. Silber, und ein neutrales mit 43,68 p. C. Silber bildet; letzteres hielt noch bei 100° ein Atom Krystallwasser zurück. Durch Destillation mit Kalk giebt die Zimmtsäure ein schweres braunes Oel, welches sich durch Rectification farblos erhalten lässt. Dabei bildet sich kohlensaurer Kalk. Das Oel (Cinnamomin) ist daher vielleicht dem Benzin analog (vielleicht dasselbe Oel wie jenes, welches MULDER durch Zersetzung des Zimmtöls in glühenden Röhren erhielt, und welches zwar wie Benzin aus 92,06 C und 7,88 H besteht, aber bei 153° kocht und bei — 10° noch nicht erstarrt).

Bonastre zuweilen einen krystallinischen Körper (Styracin) ab. Bonastre hat einen wahrscheinlich ganz frischen flüssigen Storax untersucht, welcher aus Südamerika nach Marseille gekommen war. Derselbe war gelb, ölig, klar, verdickte sich bei 0°, roch stark, schmeckte stechend aromatisch, hatte ungefähr das spec. Gew. des Wassers. In Alkohol löste er sich mit Hinterlassung von ungefähr $\frac{1}{4}$ krystallinisches Styracin auf; in Aether vollständig. Durch Destillation mit Wasser gab er das bereits beschriebene ätherische Oel, welches zwar durch Sauerstoffabsorption nicht in Zimmtsäure übergehen und durch Behandlung mit Kali nur ein neutrales Stearopten geben soll, aber in dieser Beziehung noch der näheren Untersuchung bedarf. Es beträgt etwa 7 p. C. des Balsams. — In der Retorte bleibt eine wässrige Lösung und ein harziger Rückstand. Die Lösung gab ausser 3 p. C. eines gelben Extractes 5,3 p. C. einer farblosen, in Wasser schwerlöslichen, in vierseitigen Prismen krystallisirenden, neutralen Substanz, welche sich in Alkohol leicht löst, nach *Anthoxanthum odoratum* riecht und schmeckt. — Der harzige Rückstand giebt an Alkohol von 0,855 ein weiches, klebriges Harz, (49 p. C.) *Oleo-résine* genannt, ab, dem sich durch Kalk 1 p. C. Benzoësäure entziehen lässt; im Alkohol ungelöst bleiben 24 p. C. krystallinisches Styracin. Das Styracin ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht in kochendem Alkohol; es krystallisirt in vierseitigen, geschmacklosen, nach Vanille riechenden Prismen von Wachsconsitenz, welche bei 100° schmelzen, neutral sind und nach Henry aus 76,273 C, 5,563 H, 18,224 O bestehen. — [Diese Untersuchung bedarf nach dem jetzigen Zustande unserer Kenntnisse über die Balsame einer Revision. Simon hat bei einer noch nicht bekannt gemachten Arbeit über *Storax liquida* auch ein Styracin gefunden, von dem aber Marchand bezweifelt, ob es mit dem Styracin von Bonastre übereinstimme *).]

Marchand erhielt auch durch Behandlung von Zimmtsäure mit wasserfreier Schwefelsäure eine Zimmtschwefelsäure, mit krystallirbaren Salzen. Anm. des Uebers.

*) Die Balsame haben nur Anwendung in der Medicin, ausserdem höchstens noch als Räuchermittel. Die Abstammung des Peru- und Tolubalsams, wie wir sie oben nach Richard und Nees van Esenbeck angegeben haben, scheint noch nicht über allen Zweifel erhaben zu sein. Humboldt leitet den weissen Peru- und den Tolubalsam, so wie den schwarzen Perubalsam von einem Baume her; letzterer wird nach ihm durch Auskochen, ersterer, nur nach dem Standorte verschieden, durch Ausfliessen gewonnen; beide farblose Sorten geben durch Eintrocknen das *Opobalsamum siccum*. Stoltze und Dulk glauben, dass nicht einmal weisser und schwarzer Perubalsam von einem Baume kommen. Martius nimmt für die Gewinnungsart statt des Auskochens mit Wasser

b) Feste Harze mit ätherischem Oel und Benzoësäure*).

[Auch diese Harze sind ursprünglich flüssig und schwitzen freiwillig oder durch gemachte Einschnitte aus den betreffenden Bäumen aus; sie erhärten aber sehr schnell und stellen ziemlich grobe Gemenge von (oft krystallinischer) Benzoësäure, einem oder mehreren Harzen und sehr wenig ätherischem Oele dar. Es lässt sich schwer ermitteln, ob bei ihnen eine ähnliche Bildungsweise, wie bei den Balsamen angenommen werden muss. Dass die anwesende Säure Benzoësäure ist, leidet bei Benzoë gar keinen, beim festen Storax nur wenig Zweifel, die drei anderen Harze sind noch zu wenig untersucht.]

---

einen der Theerschwelerei ähnlichen Process an. — Vermöge ihrer an sich gemengten Natur sind die Balsame sehr der Verfälschung ausgesetzt. Der reine Geruch beim Verbrennen und das Verhalten zu Lösungsmitteln sind die besten Kennzeichen. Aetherische Oele verändern den Geruch der Dämpfe; fette Oele bleiben beim Auflösen in Alkohol zurück. Ricinusöl lässt sich daran erkennen, dass der auf einer Glasplatte eingetrocknete Balsam keinen glatten, sondern einen netzartigen Ueberzug liefert. Zusatz von Copaivabalsam kann nicht wohl durch Schwefelsäure, aber sehr gut dadurch erkannt werden, dass man eine Probe in Alkohol löst, die freie Säure durch Ammoniak sättigt, Wasser zusetzt, abdampft und das ausgeschiedene Harz erwärmt. Viel Copaivabalsam, sowie Artefacte aus Copaivabalsam und Benzoë u. s. w. machen den Balsam leichter. Dass 1000 Th. ächter Perubalsam 75 Th. kohlensaures Natron sättigen sollen, kann man natürlich nicht so genau nehmen — nur im Allgemeinen wird zu prüfen sein, ob dem Balsam etwa vorläufig Benzoësäure entzogen worden ist. Der Storax ist regelmässig mit dem Rindenpulver des Baumes in gewisser Menge vermischt, was also keine Verfälschung ist. — Man giebt die Balsame entweder in flüssiger und halbflüssiger Form, in welcher sie sich mit allen ätherisch öligen und geistigen Flüssigkeiten mischen lassen, oder in Vermischung mit Pflanzenpulvern als Pillenmasse, oder endlich in Emulsion, wobei jedoch durch Zusatz von Eidotter oder Gummi die Suspension möglich gemacht werden muss. Man wird wohl thun die Balsame weder mit starken Säuren, noch mit Alkalien und Salzen zu verbinden; doch ist wenigstens beim *Bals. copaivae* gerade die Verbindung mit Schwefelsäure sehr üblich und wirksam. Mit Zuckersyrup lässt sich der Balsam nicht gut vermischen, doch sind an mehreren Orten, namentlich in Frankreich, mit Balsamen bereitete Syrupe üblich, welche sich bei längerem Stehen in zwei Schichten trennen. — Es wäre interessant, das reine Perubalsamöl, (Cinnamein) therapeutisch zu prüfen. Anm. der Uebers.

*) Diese gehören bei den Franzosen noch unter die Balsame.
Anm. des Uebers.

1) Benzoë (*Benzoë*, *Asa dulcis*; *Benzoë*; *Benzoin*), von *Styrax Benzoin* auf Sumatra; quillt aus absichtlich gemachten Einschnitten aus, erhärtet bald und kommt zu uns in grossen, trockenen, harten und zerreiblichen Stücken, welche bräunlichroth und um so mehr mit weissen, mandelartigen Flocken (*Benzoë amygdaloïdes*) durchsät sind, je besser die Sorte ist. Die weissen Mandeln sind durchscheinend. Schwerer als Wasser, von dem bekannten eigenthümlichen Geruche, welcher namentlich in der Wärme hervortritt und süsslich-harzig-aromatischem Geschmacke. In der Wärme schmilzt die Benzoë und giebt dann ein Sublimat von Benzoësäure (s. d. S. 36.), unter Verbreitung des eigenthümlichen Geruchs der Benzoësäure. Die so erhaltene sublimirte Benzoësäure heisst bekanntlich *flores Benzoës* und ist mit ätherischem Oele verunreinigt. Mohr hat kürzlich eine für den therapeutischen Gebrauch sehr vorzügliche Methode zu Darstellung der Benzoëblumen gegeben, welche wir hier nachtragen wollen. Sie besteht darin, dass man die gepulverte Benzoë in einem 8—9 Zoll weiten, 2 Zoll hohem blechernen Gefässe erhitzt, darüber auch einen genau passenden Papierhut stülpt, aber vorher über die Oeffnung des Gefässes gerade über ein Stück grobes Löschpapier spannt; dadurch erleiden die Dämpfe der Säure eine Art von Filtration und der Hut füllt sich mit sehr schönen Benzoëblumen. Um indessen den Gehalt des Benzoëharzes an Säure vollständig zu entfernen, muss man nach Stoltze verfahren, d. h. dasselbe in 3 Th. Alkohol lösen, dazu eine Lösung von krystallisirtem kohlensaurem Natron in 8 Th. Wasser und 3 Th. Alkohol setzen, bis die freie Säure gesättigt ist, darauf 2 Th. Wasser zumischen, und den Alkohol abdestilliren. Kocht man blos mit kohlensaurem Alkali, so wird neben der Benzoësäure auch eins der Harze mit aufgelöst, welches man nach der Fällung durch Salzsäure mittelst Wasser von der Benzoësäure trennt. — Ausser Benzoësäure giebt die Benzoë bei trockner Destillation noch harzige und brenzliche Produkte und nach Unverdorben auch ein Oel, welches sich an der Luft in Benzoësäure verwandelt.*) — Die Benzoë löst sich in

*) Destillirt man nach Canours Benzoë über freiem Feuer in einer Retorte, so erhält man ein etwas zähes, schweres, braunes Destillat, welches aus einer harzigen Substanz und einem Oele besteht, die man durch Destillation mit Wasser trennen kann. Das Oel, durch Trocknen mit Chlorcalcium und Rectification für sich gereinigt, ist farblos, klar, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, schwerer als Wasser, kocht bei 205°, riecht angenehm, schmeckt scharf und brennend. Es besteht aus 73,1 C, 5,8 H, 21,1 O, was der Formel $C_{18}H_{16}O_4$ entspricht, also mit Zimmtsäurehydrat übereinkommt. Durch Alkalien wird jedoch das Oel nicht in Zimmtsäure, sondern in Benzoësäure und ein dem Benzin sehr ähnliches leichtes Oel verwandelt, mit Chlor und Brom giebt es Benzoylverbindungen und harzige Stoffe, mit Salpetersäure Bittermann-

Alkohol vollkommen, in Aether nicht ganz vollständig, in ätherischen und fetten Oelen wenig auf; Wasser zieht nur Benzoësäure aus. Die alkoholische Lösung wird durch Wasserzusatz milchig (Venusmilch). Schwefelsäure giebt unter Erhitzung und Entwicklung von etwas Benzoësäure eine rothe Lösung; mit der Zeit bildet sich künstlicher Gerbstoff. Salpetersäure wirkt wie auf Harze im Allgemeinen; Essigsäure nur auflösend; übrigens wird die alkoholische Benzoëlösung durch Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure gefällt. Ammoniak wirkt wenig, Kali und Natron mehr auflösend. — Kampher, mit Benzoë zusammengerieben, giebt eine Masse von Pillenconsistenz, welche an der Luft weicher wird und den Kampher kaum noch durch den Geruch erkennen lässt.

Was die einzelnen Bestandtheile anlangt, so ist die Benzoësäure hinlänglich bekannt, das ätherische Oel gar nicht genau untersucht. — Das Harz, wie man es nach Stoltze abscheidet, ist rothbraun, durchscheinend, spröde, ohne Benzoëgeruch; wird von Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure gelöst, von ersterer unter bekannter Zersetzung. Aetzende Alkalien geben rothbraune Lösungen und diese durch Abdampfen zähe Seifen, welche sich in Wasser und Alkohol lösen, auch Ammoniak wirkt auflösend. Terpentinöl lässt $\frac{1}{5}$ ungelöst. Unverdorben fand 3 Harze, zwei in kohlensaurem Alkali unlösliche und ein darin lösliches (s. oben). Das Alpharharz ist in Aether, Alkohol, Kümmelöl löslich, in Steinöl unlöslich, wird nicht von Ammoniak, aber von Kali gelöst, von essigsaurem Kupfer nicht gefällt. Das Betaharz ist in Aether und Oelen unlöslich, aber in Alkohol löslich; wird nur von Kali gelöst, aber durch Ueberschuss wieder gefällt. Beide Harze verwandeln sich im frisch gefällten Zustande an der Luft liegend, in Gammaharz. Dieses ist dunkelbraun, gut in Alkohol, wenig in Aether, gar nicht in Steinöl löslich, wird von kohlensaurem Kali langsam, von Aetzkali leicht gelöst, von Bleizucker, aber nicht von essigsaurem Kupfer gefällt. Die Kaliverbindung ist in Aether und Terpentinöl unlöslich, in Wasser und Alkali löslich. — Dieses letztere Harz wird von einem eigenthümlichen Extractivstoff in geringer Menge begleitet. — [Buchholz fand noch eine perubalsamähnliche Substanz (nahe 2 p. C), welche nur durch kochenden Alkohol ausgezogen wird und aus den beigemengten Rindenstückchen herzurühren scheint. —

---

delöl und ein Harz. Die neuesten Beobachtungen machen es, zusammengenommen mit den oben angeführten, wahrscheinlich, dass es für die benzoësäurehaltigen Balsame eine ähnliche Grundlage gebe, wie für die zimmtsäurehaltigen, die zu Benzoësäure in einem ähnlichen Verhältnisse steht, wie Cinnamein zur Zimmtsäure. Beide scheinen aber untereinander mannichfach verwandt zu sein. — Ein Einwurf ist jedoch, dass das hier erwähnte Oel sich erst durch die Hitze gebildet zu haben, also gewissermassen dem Salicylwasserstoff analog zu sein scheint. Anm. d. Uebers.

Das gegenseitige Verhältniss der Bestandtheile wird verschieden angegeben, was vielleicht an den verschiedenen Untersuchungsmethoden liegen mag. Buchholz und John fanden 12,5 Benzoësäure, 83,3 Harz, 1,7 balsamische Substanz, 2,0 Rindenreste u. s. w., 0,5 Extractivstoff; Stoltze dagegen im Mittel 19,7 Benzoësäure, 78,3 Harz, 2,0 übrige Bestandtheile. In den weissen Mandeln ist fast gar kein in Aether unlösliches Harz vorhanden, welches dagegen in der braunen Masse vorwaltet.]

2) Storax (fester Storax, *Storax*), kommt von *Storax officinalis*, fliesst durch Einschnitte der Rinde aus und wird über Marseille in den Handel gebracht. Die beste, gar nicht mehr vorkommende Sorte (*Storax in granis*) soll aus hellgelben, erbsengrossen, zähen Körnern bestanden haben; die zweite — *Storax in massis* — bildet hellbraune, agglomerirte Massen, von der ehemaligen Verpackungsart in Rohr heisst sie auch *Storax calamita*; auch diese Sorte ist jetzt sehr selten. Die jetzt noch als *Storax vulgaris* oder auch *St. calamita* (*Scobs storacina*) vorkommende Sorte bildet zerreibliche, braune, rauhe, offenbar gepresste oder geformte Stücke. Sie soll nur ein künstliches Gemenge von etwas ächtem Storax mit Benzoë, Perubalsam und Sägespänen u. s. w. sein; die besseren Sorten müssen wenigstens angenehm riechen; Benzoësäure enthalten sie alle; durch Destillation mit Wasser geben sie fast kein Oel, für sich erhitzt nach Neumann dieselben Produkte wie Benzoë. Nach Thomson soll die geringste Sorte wohlriechender sein, als die beste. Neumann fand, dass das wenige ätherische Oel butterartig und benzoësäurehaltig sei. In Schwefelsäure löst sich Storax mit rother Farbe. — [Reinsch hat indessen durch neuere Versuche zu beweisen gesucht, dass die jetzt käufliche Sorte kein Artefact, sondern wahrscheinlich ein freiwillig auf der Rinde abgesondertes, dann von dieser roh abgekratztes und zusammengepresstes Gemenge von Oel, Stearopten, Benzoësäure und Harzkörnern sei. Er untersuchte eine ganz alte, mit haarförmigen Benzoësäurekrystallen über- und durchzogene, röthlichbraune, sehr leichte Sorte; eine vor 6 Jahren gekaufte, braune, körnige, ebenfalls aus Harzkörnern und Benzoësäurekrystallen conglomerirte, stellenweise mit einem weissen, glänzenden Ueberzuge von krystallisirter Benzoësäure überzogene; endlich eine ganz neue, röthliche, bröckliche, zwischen den Fingern nicht weich werdende, aber ebenfalls krystallisirte Benzoësäure sichtbar enthaltende. Diese Sorten verhielten sich im Allgemeinen gleich. Sie gaben durch Destillation mit Wasser ein weises, an krystallisirbarem Stearopten sehr reiches, angenehm riechendes Oel (0,5 p. C). Die wässrige, über dem Harze stehende Flüssigkeit enthält 8—14 p. C. Gummi und Extractivstoff schillert und schäumt in seinen Lösungen, fällt Eisenchlorid grünbraun. Alkohol von 75 p. C. zieht dann Harz (32,7 bis 53,7 p. C.) und Benzoësäure (1,1—2,6 p. C.) aus. Das Harz erhält man am besten, wenn man die alkoholische Tinctur mit etwas kohlensaurem Natron versetzt und den

Alkohol abdestillirt. Es scheidet sich dann ein weiches, an der Luft krystallinisch werdendes und ein braunes Harz aus. Die Benzoësäure entzieht man man am besten durch Zusammenreiben mit Wasser und Kalkhydrat und mehrstündiger Digestion. Dabei entwickelt sich stets etwas Ammoniak. Der mit Wasser und Weingeist erschöpfte Storax giebt an Aether nur etwas Weichharz ab; kocht man ihn dann mit Kalilauge, so bleiben 20 — 27 p. C. Holzfaser zurück. Die alkoholische Lösung wird durch Salzsäure gefällt; der gelbbraune Niederschlag ist nach dem Trocknen spröde, schwarz, geruch- und geschmacklos, in kochendem Wasser und Alkohol ziemlich löslich; die wässrige Lösung wird von Blei-, Quecksilber-, Oxydul-, Kupfer- und Silbersalzen, aber nicht von Sublimat und Gallustinctur gefällt. — Durch trockne Destillation erhielt Reinsch ein dunkelbraunes, angenehm riechendes Oel, saures Wasser, benzoësaures Ammoniak und eine krystallinische Rinde von mit Brenzharz verunreinigter Benzoësäure. — Die gegenwärtig käufliche Sorte war am reichsten an Benzoësäure und der in Kali löslichen Substanz und Holzfaser; am ärmsten an Harz, Gummi und Extractivstoff. Das meiste Harz, die wenigste Benzoësäure, in Kali lösliche Substanz und Holzfaser enthielt die vor 6 Jahren gekaufte; die älteste hielt die Mitte, nur war sie am reichsten an Gummi und Extractivstoff.]

3) Gelbes Harz von Botany-bai. Dieses Harz, welches aus der Rinde von *Acaroïs resinifera* (oder *Xantorrhoea hastilis, arborea*) freiwillig ausfliesst und da es am Baum herabfliesst, nach Phillips gewöhnlich vom Boden um den Baum herum, nachdem es an der Luft getrocknet ist, eingesammelt wird, bildet verschieden gestaltete gelbe, oder mit einer grünlichgrauen Kruste überzogene Stücke. Es ist namentlich von Lichtenstein untersucht. Nach diesem ist es spröde, leicht pulverisirbar, an den Zähnen nicht klebend, fast geruch- und geschmacklos. Es schmilzt bei mässiger Wärme und verbreitet einen weissen, nach Storax riechenden Rauch; durch trockne Destillation soll es nur Wasser, Brenzöl und Kohle geben, aber keine Säure, auch nicht bei Destillation mit Wasser; [indessen ist diess bei dem Gehalte des Harzes an Benzoësäure nicht ganz wahrscheinlich]. Es ist mit Flamme brennbar. In Wasser löst es sich zwar nicht, aber ertheilt demselben einigen Geruch*). In Alkohol löst es sich mit Hinterlassung von einem in Wasser löslichen, adstringirenden Extractivstoff und Holzfaser; die braune Lösung ist der Benzoëlösung sehr ähnlich und wird durch Wasser gefällt. [Widmann fand es auch im Aether und einigen ätherischen Oelen, z. Th. auch in fetten Oelen löslich. Schwefelsäure giebt nach W. eine hellbraune Lösung,

*) Und zwar enthält das Wasser dann nach Widmann Benzoësäure, Gummi und eine Substanz, welche in der Hitze wie gebrannter Zucker riecht. Anm. des Uebers.

welche durch Wasser violet gefällt wird. Auch Essigsäure färbt sich mit dem Harze gelb.] Salpetersäure wirkt erst in der Wärme auf das Harz und verwandelt es unter Gasentwicklung allmählig in eine gelbe, bittere, durch Wasser fällbare Substanz und weiterhin in Kleesäure, welche aber von einer gelben, pulvrigen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol kaum löslichen, sehr bitteren Substanz begleitet ist. Kohlensaures Natron löst nach LICHTENSTEIN $\frac{1}{6}$ des Harzes auf; die Lösung soll jedoch beim Abdampfen keine Krystalle geben und durch Säurezusatz unverändertes Harz fallen lassen. [Das Verhalten ist hiernach den Vorigen sehr ähnlich; in der That haben auch LAUGIER, TROMMSDORFF und WIDMANN Benzoësäure darin gefunden, jedoch, wie es scheint, in verschiedener Menge; BOLLAERT giebt 6 p. C. an. Ausserdem weisen jene Untersuchungen ein wohlriechendes, brennend schmeckendes ätherisches Oel, Gummi (Zucker, Extractivstoff, nach WIDMANN auch eine besondere krystallinische Substanz), Holzfaser und Harz nach. LAUGIER giebt nur ein leicht lösliches Harz an, TROMMSDORFF zwei verschiedene Harze, WIDMANN endlich drei. Das in Weingeist und Aether leicht lösliche Harz ist zerreiblich, leicht schmelzbar, unter angenehmen Geruch verbrennlich; in Kali, Natron und Kalkwasser auflöslich — nicht in ätherischen und fetten Oelen.]

4) *Vernix chinensis.* Diesen in China, Cochinchina und Siam aus *Augia sinensis* ausfliessenden, von den Chinesen zur Firnissbereitung angewendeten Balsam führen wir hier mit auf, da er nach MACAIRE-PRINSEP nur Benzoësäure und keine Zimmtsäure enthält; er ist aber neuerdings nicht wieder untersucht worden. Er bildet eine grünlichgelbe, aromatisch riechende, stark schmeckende Masse von Terpentinconsistenz, welche in dünnen Schichten zu einem glänzenden Lack eintrocknet. Er löst sich in Alkohol, Aether und Terpentinöl, nicht (?) in Kalilauge. Kocht man ihn mit Schwefelsäure, so setzt sich eine Verbindung des Harzes mit der Säure in purpurfarbigen Häutchen ab. In Wasser wird er undurchsichtig, in der Wärme wieder durchsichtig. Durch Destillation mit Wasser giebt er ein farbloses, leichtes ätherisches Oel und das Wasser enthält Benzoësäure, welche sich auch durch unmittelbare Sublimation daraus gewinnen lässt.

5) Schwarzpappelharz (*black poplar resin*). Die Knospen der Schwarzpappel enthalten ausser einer ziemlichen Menge Wachs (welches sogar technisch benutzt worden ist), ein eigenthümliches, wahrscheinlich dem Storax ähnliches Harz. [PELLERIN erhielt es aus dem weingeistigen Auszuge der Knospen nach Abscheidung des Wachses. Er fand es hart, grünlichgelb, von schwachem, angenehmem Geruche, kratzendem Geschmacke, unter angenehm Geruche verbrennlich, in Weingeist und Aether löslich.] SCHRADER erhielt durch Auspressen der erhitzten Knospen in Leinwand oder unmittelbare Ausziehung derselben mit Weingeist, ein weiches, in Weingeist, Aether und Oelen lösliches Harz, welches von einem Gehalte an ätherischem Oele weich

war und durch Auskochen mit Wasser eine sauer reagirende Lösung gab, welche in der Kälte kleine Krystalle absetzte *).

[Das von Hagstroem durch Auspressen der Knospen von *Populus balsamifera* zwischen erwärmten Platten erhaltene weiche, gelbe, auf Wasser schwimmende, nach Rhabarber riechende und schmeckende, an der Luft nicht fest, aber dunkel werdende, in Weingeist lösliche Harz enthält ohne Zweifel ätherisches Oel, es ist aber keine Beobachtung vorhanden, welche auf Benzoësäure deutete **).]

c) Harze mit ätherischem Oel und Bernsteinsäure.

Bernstein (*Succinum; succin, ambre jaune; amber*).

[In diese Abtheilung sollte ausser dem Bernstein allerdings auch der Terpentin, in welchem durch Unverdorben Bernsteinsäure nachgewiesen worden ist, aufgenommen werden; indessen wollen wir denselben nicht gern von seinen andern Genossen trennen, in denen diese Säure nicht nachgewiesen worden ist, obgleich ein häufigeres Vorkommen derselben in den mit ätherischem Oele gemengten Harzen der Cruciferen nicht gerade unwahrscheinlich ist. Diese Uebereinstimmung zwischen Bernstein und Terpentin ist jedenfalls ein Beweiss mehr dafür, dass der Bernstein ein freiwillig ausflossenes, erhärtetes Harz von Cruciferen sei, welches die Umwandlung der Bäume selbst in Braunkohle u. s. w. ziemlich unverändert überstanden hat. Eine nähere Erörterung über die anderweitigen Beweise für diese Ansicht würde hier zu weit führen, auch können wir die allgemeinen Vorkommens-Verhältnisse

*) Pellerin bemerkt indessen, dass er sein Harz durch Auskochen mit Wasser von Gallussäure befreit habe. Anm. des Uebers.

**) Von den Harzen dieser Abtheilung, welche sich, namentlich die drei ersten, sehr gut zu Räuchermitteln eignen, kommen nur Benzoë und Storax regelmässig in den Handel. Es ist bereits erwähnt worden, das man sehr allgemein den jetzt käuflichen Storax nur für ein Artefact hält und eigentlich desshalb nur noch zum Räuchern und ähnlichen Zwecken braucht. Seine jedenfalls ziemlich schwankende Zusammensetzung würde ihn auch nicht zur medicinischen Anwendung empfehlen; eben so wenig ist er zu Darstellung der Benzoësäure brauchbar, da er zu wenig davon enthält. Die Benzoë selbst, deren Güte namentlich nach dem mandelartigen Ansehen beurtheilt wird, findet nicht häufig innere Anwendung in der alkoholischen Tinctur; dagegen werden durch Wasserzusatz milchig gemachte Lösungen der Benzoë als Cosmetica häufig gebraucht. Ausserdem dient die Benzoë zu Bereitung der Benzoësäure nach den angegebenen Methoden und ist ein sehr häufiger Zusatz zu Räuchermitteln aller Art. Anm. der Uebers.

des Bernsteins als hinreichend bekannt voraussetzen, um uns einer speciellen Auseinandersetzung überheben zu können. Wir gehen daher sogleich zu dem Chemischen über.]

Der Bernstein bildet*) gewöhnlich durchscheinende, oft aber auch ganz oder stellenweise trübe Stücke vom Farblosen (und Milchweissen) an alle Grade von Gelb bis zum Braun zeigende, harte, einer guten Politur fähige und schon von Natur oft stark glänzende Stücke. Er wird durch Reiben elektrisch. Sein spec. Gew. ist = 1,065 — 1,070. Er ist geruch- und geschmacklos, nur beim Pulvern entwickeln grössere Stücke vorübergehend einen angenehm ätherisch-öligen Geruch. Er wird beim Erhitzen an der Luft weich und schmilzt bei 287° jedoch stets unter theilweiser Zersetzung; später kommt er ins Kochen und entwickelt dann in Destillationsgefässen Wasser (bei stärkerer Hitze Kohlensäure und brennbare Gase, sowie ein saures, Essigsäure und Bernsteinsäure enthaltendes Wasser), brenzliches und ätherisches Oel und ein Sublimat von Bernsteinsäure. Als Rückstand bleibt ein bräunliches Harz (*Colophonium Succini*). Dieses letztere zersetzt sich dann auf weiter unten anzugebende Weise. Der Bernstein ist auch entzündlich, mit Flamme unter angenehmen Geruch verbrennlich. In Wasser ist er nicht löslich (giebt höchstens etwas Bernsteinsäure ab); Alkohol nimmt nur etwa $\frac{1}{4}$ des Bernsteins auf; die braune Lösung wird von Wasser wie eine Harzlösung gefällt. Die milchige Mischung giebt beim Abdampfen einen pulvrigen Rückstand, welcher an Wasser unreine Bernsteinsäure abgiebt, während ein schwerlösliches Harz zurückbleibt. [Aether wirkt etwas mehr auflösend, noch mehr flüchtige und fette Oele, welche dabei eine gelbe, elastische Masse hinterlassen, die nach dem Eintrocknen dem Bernstein ähnlich ist; geschmolzener Bernstein hinterlässt weniger Rückstand. Die Auflösungsmittel wirken natürlich nur auf gepulverten Bernstein in dem angegebenen Grade. Erhitzt man Bernstein in Leinöl zum Kochen, so wird er weich, lässt sich gut biegen und formen und unklare Stellen werden hell, ohne dass Schmelzung oder Zersetzung eintritt. Dieses Verhalten wird technisch benutzt; man muss aber den Bernstein sehr langsam erkalten lassen, sonst wird er spröde wie Glas. — Schwache Säuren wirken nicht auf Bernstein. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst den Bernstein mit brauner Farbe, die Lösung wird durch Wasser gelb gefällt; der gefällte Körper ist Harz mit etwas Schwefelsäure verbunden; er giebt bei trockner Destillation neben öligen Produkten und Bernsteinsäure auch etwas Schwefelwasserstoff. In der Hitze wirkt die Schwefelsäure wie auf andere Harze; auch Salpetersäure bildet wie gewöhnlich erst eine gelbe, harzige Substanz, welche dann gelöst wird. Bei fortgesetzter

*) Abgesehen von der erdigen Kruste, welche den gegrabenen Bernstein überzieht. Anm. des Uebers.

Einwirkung bildet sich keine Oxalsäure nach Heyer. — Nach Hofmann soll sich Bernstein in kochenden fixen Alkalien total auflösen und damit eine in Wasser lösliche Verbindung geben. Thomson fand ihn schon in der Kälte in schwachem kohlensaurem Kali gänzlich löslich, aber nur nach sehr langem Stehen [also wohl nicht ohne Veränderung]. Hatchett gab schon an, dass sich der Bernstein nicht vollkommen in Alkalien auflöse und Unverdorben zeigte, dass durch Alkalien nur die Bernsteinsäure mit wenig Harz ausgezogen werde, während eine Harzseife zurückbleibt, die sich dann durch reines Wasser vom Bernsteinbitumen trennen lässt; alkoholische Kalilauge löst jedoch die Harzseife mit auf. Berzelius ist der Ansicht, dass man eine sehr vollständige Gewinnung der Bernsteinsäure, ohne doch den Rückstand für die weitere Anwendung untauglich zu machen, dadurch erreichen könne, dass man fein geriebenen Bernstein mit alkalischer Lauge kocht und den ungelösten Rückstand noch mit warmer verdünnter Salzsäure auszieht. — Der ganze Bernstein besteht nach Drapiez aus 80,59 C, 7,31 H, 6,73 O; nach Ure aus 70,68 C, 11,62 H, 17,77 O. — Angaben, welche bei der gemengten Natur des Bernsteins gar keinen Werth haben können.

Die einzelnen Bestandtheile des Bernsteins sind namentlich durch Berzelius und Unverdorben ermittelt worden; sie sind: Ein flüchtiges Oel*), zwei in Alkohol und Aether lösliche Harze, Bernsteinsäure und Bernsteinbitumen — ein ganz unlöslicher, in grosser Menge vorhandener Stoff, nicht unwahrscheinlich das Produkt vorangegangener Veränderungen. Man kann sie durch Digestion des Bernsteinpulvers in verschlossenen Gefässen mit Aether trennen. Der Aether nimmt 10—12 p. C. des Bernsteins auf. Vermischt man die Lösung mit Wasser und destillirt sie, so schwimmt endlich auf dem wässrigen Rückstande ein weiches gelbliches Harz, welches noch mit vielem Oele vermischt ist und vielleicht den Bernstein in seiner ursprünglichen Gestalt darstellt. Es erhält sich lange weich und riechend. Das Wasser ist sauer und enthält Bernsteinsäure. Erhitzt man jenen Balsam mit Wasser, so destillirt etwas Oel von starkem, angenehmem Geruche und kühlend-aromatischem, später stechendem Geschmacke über. Das zurückbleibende Harz ist leicht schmelzbar, in Alkalien (aber die gebildete Verbindung nicht in einem Ueberschusse derselben) löslich. Es besteht aus zwei Harzen, welche sich dadurch trennen lassen, dass die Kaliverbindung des einen in Wasser unlöslich ist; auch durch Alkohol von 0,84, welcher das eine sehr schwer löst oder beim Erkalten pulverförmig fallen lässt. Das aufgelöste Harz ist noch weich und ölhaltig, bei 100° schmelzbar, in Alkohol, Aether

*) Nicht zu verwechseln mit dem durch trockne Destillation des Bernsteins erhaltenen Oele. Anm. des Uebers.

und Alkalien leicht löslich; die Kaliverbindung löst sich in Wasser. Das andere pulverförmige Harz ist sehr weiss, seine Verbindung mit Alkalien quillt in Wasser nur auf; Säuren scheiden das Harz als Hydrat ab. Eine Beimischung dieses Harzes zu dem vorigen, bewirkt, dass die in kochendem Wasser zusammengeschmolzene Masse beim Erstarren unklar wird und eine alkoholische Lösung beim Verdunsten einen weissen, erdigen Ueberzug zurücklässt. — Das Bernsteinbitumen (*Succin*) 88—90 p. C. betragend, ist ein in Alkohol, Aether, Oelen, Alkalien unlösliches gelbes, leichtes Pulver. An der Luft wird es in der Hitze unter Fettgeruch braun. In verschlossenen Gefässen erhitzt giebt es erst farbloses Brenzöl und schmilzt dann. Die geschmolzene Masse erstarrt nach dem Erkalten als durchscheinendes, colophonartiges, leicht pulverisirbares Harz (welches die Hauptmasse des Bernsteincolophons bildet), welches an Alkohol nur wenig abgiebt, sich aber grösstentheils, mit Hinterlassung einer braunen klebrigen Masse, in Aether löst. Der Aether nimmt dabei ein hartes, gelbbraunes Harz auf. Terpentinöl, Steinöl, fette Oele lösen die ganze Masse mit Hinterlassung von ein wenig aufgequollenem, unverändertem Bitumen. Hierdurch erklärt sich die obige Angabe über das Verhalten des Bernsteinbitumens zu Oelen. Erhitzt man das Bitumen mit Kalilauge und dampft ab, bis der Rückstand schmilzt, so bildet sich unter Bildung von etwas Brenzöl eine Harzseife. Kaltes Wasser zieht aus derselben den Alkaliüberschuss und geringe Menge von Bernsteinsäure, so wie einen leicht schmelzbaren, nach Bernsteinöl riechende Substanz aus. Die Harzseife selbst löst sich in warmem Wasser; durch Salzsäure zersetzt liefert sie ein Harzhydrat, welches beim Schmelzen Wasser verliert und dann ein gelbes, hartes, durchsichtiges, in absolutem Alkohol wenig, in Aether besser, in Terpentinöl vollkommen lösliches Harz liefert. — [Durch fortgesetzte Erhitzung verwandelt sich das Bernsteinbitumen fast ganz in gelbliches, brenzliches Oel, welches Anfangs nach Wachsöl, später wie Bernsteinöl riecht. Es hinterbleiben circa 10 p. C. kohliger Rückstand, welcher beim Einäschern wenig eisenoxydhaltige Asche giebt. Gegen das Ende der Erhitzung sublimirt auch eine krystallinische Substanz, der sogenannte Bernsteincampher, in geringer Menge. — Die Bernsteinsäure lässt sich dem Bernstein auf den angegebenen Wegen entziehen. Durch Sublimation erhält man sehr verschiedene Mengen, von 1,1 bis 4,7 p. C. Der längere Zeit gepulvert an der Luft liegende Bernstein soll weniger Säure liefern und in Alkohol löslicher sein. Dass der aus der Erde gegrabene Bernstein mehr Säure giebt, als der aus dem Wasser kommende, mag in einer Art von Auslaugung des letzteren seinen Grund haben. — Die erwähnten, bei der trocknen Destillation des Bernsteins sich bildenden flüchtigen Produkte, das Bernsteinöl und der Bernsteincampher, können

erst in dem Abschnitte von der trocknen Destillation berücksichtigt und auch nur dann gehörig verstanden werden *).]

d) Flüssige oder halbflüssige Harze, mit ätherischem Oele gemengt, aber ohne Säure, oder mit Bernsteinsäure.

[Die Harze der folgenden Abtheilung werden von den Deutschen, denen die Säure nicht wesentlich zum Begriffe des Balsams gehört, auch Balsame genannt. Wir haben schon vorhin erwähnt, dass gerade der Repräsentant dieser Abtheilung, der Terpentin, Bernsteinsäure enthält —

*) Der Bernstein wird in der Pharmacie theils in der alkoholischen Tinctur, welche nach dem Obigen eine Auflösung von Bernsteinsäure, flüchtigem Oele und Harz ist, aber kein Bernsteinbitumen enthält, theils als Räuchermittel angewendet. Zu letzterem Zwecke sind die Bernsteinabfälle (*Rasura succini*, Bernsteingrus) vollkommen ausreichend; auch bei gehöriger Reinheit zu den andern Zwecken. Sie müssen beim Erhitzen keinen Pechgeruch verbreiten, auch mit Alkohol eine gelbe, keine rothbraune Tinctur geben — was Colophonium andeuten würde. Kopal, welcher dem Bernstein sehr ähnlich ist, würde sich davon durch seine Löslichkeit in Alkohol in trocknem Zustande, durch den andern Geruch in der Hitze, durch sein ruhiges Brennen und Schmelzen ohne Aufblähen unterscheiden. Honigstein (Mellit, honigsteinsaurer Kalk) ist nicht schmelzbar, wird wohl auch seiner Seltenheit wegen kaum als Verfälschung vorkommen. — Ueber die Darstellung der Bernsteinsäure aus dem Bernstein vergleiche man S. 17. — Sonst kommen in der Pharmacie noch das brenzliche Bernsteinöl (*Ol. succini*) vor, welches aus Fabriken bezogen wird und nicht zu dick und braun (am besten klar und hellgelb), auch nicht mit Terpentinöl verfälscht sein darf; es ist weit leichter als Wasser (0,886). Mit 3 Theilen concentrirter Salpetersäure übergossen, erhitzt es sich stark und wird in ein gelbrothes oder bräunliches, zähes, nach dem Auswaschen in Wasser dem Moschus ähnlich riechendes Harz, den sogenannten *Moschus artificialis*, verwandelt, welcher in Weingeist auflöslich ist. — In technischer Hinsicht ist der Bernstein, abgesehen von seiner mechanischen Verarbeitung, wobei auch das angegebene Verhalten zu Leinöl benutzt wird, ein wichtiges Material zur Firnissbereitung. Der Bernsteinfirniss ist eine Auflösung des bei gelinder Hitze geschmolzenen Bernsteins in Leinölfirniss, welche man dann mit Terpentinöl verdünnt. Aus dem Obigen ist ersichtlich gewesen, dass sich ungeschmolzener Bernstein gar nicht auflösen würde. Man kann auch den geschmolzenen Bernstein sogleich in Terpentinöl lösen und dann Leinölfirniss zusetzen; auch setzt man wohl beim Schmelzen des Bernsteins Kopal zu.

Anm. des Uebers.

sollte sich ein Gehalt an dieser Säure bei den andern auch finden, so würden sie dadurch den Balsamen der ersten Abtheilung noch ähnlicher werden.]

1) Terpentin *) (*terebinthina*, *térébenthine*, *turpentine*) nennt man im Allgemeinen alle jene balsamartigen Ausflüsse, welche die durch Einschnitte verletzten Stämme der Arten des alten Geschlechts *pinus* liefern. [Sie bestehen sämmtlich aus dem bereits beschriebenen Terpentinöl und mehreren Harzen, wozu, wenigstens beim venetianischen und strassburger Terpentin, noch kleine Mengen von Bernsteinsäure und Extractivstoff kommen. Die Harze sind wahrscheinlich Produkte einer Veränderung des Oeles und ihre Verschiedenheit bei den verschiedenen Terpentinsorten — welche übrigens nicht sehr bedeutend ist, wohl aus den Umständen, unter denen diese Veränderung, wahrscheinlich zum Theil noch in der Pflanze selbst, Statt fand, zu erklären. Das Oel scheidet man durch Destillation mit Wasser ab und dabei wird zugleich vom Wasser Bernsteinsäure und der etwa anwesende Extractivstoff aufgenommen; die Harze bleiben zurück und werden nach den unten anzuführenden Methoden von Unverdorben und Caillot getrennt; zusammengenommen nennt man die Harze des Terpentinöls im Allgemeinen Colophonium (*brai sec*, *colophane*; *colophony*, *colofan*; Geigenharz, *arcanson*). Das Colophonium zeigt eine etwas verschiedene Farbe und Eigenschaften je nach Dauer und Temperatur der Destillation. Ein Terpentin, welcher mit Wasser nur so lange gekocht wurde, dass er noch weich bleibt, heisst gekochter Terpentin (*terebinthina cocta*) — er lässt sich dann durch Schmelzen an der Luft von Wasser und Oel befreien und in eigentliches Colophonium verwandeln. Rührt man noch heissen gekochten Terpentin mit Wasser tüchtig durch, so wird er undurchsichtig und schmutzig gelb — gelbes Fichtenharz (*pix flava*, *résine jaune*, *poix-résine*). An der Luft, also auch bei längerem Verweilen auf der Baumrinde selbst wird der Terpentin allmählig hart; dabei verwandelt sich das ätherische Oel theils in Harz, theils verfliegt es, theils erleiden die Harze des Terpentins selbst noch einige Veränderung. Das Produkt ist das gewöhnliche weisse Fichtenharz (*Galipot*, *common rosin*, *resina pini*); es enthält immer noch unzersetztes ätherisches Oel. Destillirt man es mit Wasser, schmilzt den ölfreien Rückstand und seiht ihn durch Stroh, so erhält man das weisse burgundische Pech (*pix burgundica*, *poix blanche*, *burgundy pitch*).

*) Wir haben die Schreibart „Terpentin" statt des häufigeren „Terpenthin" consequent beibehalten, analog dem englischen *turpentine*; es scheint uns nämlich nur die Wahl zwischen „Terbenthin" und „Terpentin" zu sein, da sich für beide Schreibarten mehr Gründe anführen lassen, als für die gewöhnliche

Anm. des Uebers.

Schmilzt man aber Galipot unmittelbar und seiht die Masse durch Stroh, so erhält man eine durch die Wärme bereits sehr veränderte Masse, das gewöhnliche Pech (*pix communis*, *poix commune*, *pitch*); dabei geht ein schlechtes, brenzliches Kienöl fort und auf dem Stroh bleiben schwer schmelzbare Massen, die sogenannten Pechgrieben, welche zur Kienrussbereitung dienen, zurück. Dieselben Bestandtheile, wie in den zuletzt erwähnten Produkten, nun noch mehr mit Brandölen und Brandharzen gemengt, enthält der Holztheer (*pix liquida*, *goudron*, *tar*) ein flüssiges Gemenge von Oel und Harz, welches auf dem bei trockner Destillation des Holzes übergehenden Destillate schwimmt und mehr oder weniger gefärbt ist. Durch Destillation des Theers erhält man ein Oel, welches je nach seiner grössern oder geringern Brenzlichkeit Kienöl oder Pechöl genannt wird, und einen Rückstand, der entweder dem genannten weissen Pech gleichkommt, oder schwarzes Schiffspech (*brai gras*) ist. Alle diese Produkte enthalten noch Antheile von unzersetztem Terpentinöl und Terpentinharzen, da theils Harztheile mit dem Oele übergerissen werden, theils das Oel selbst sich weiter verharzt, abgesehen von seiner Zerstörung durch Hitze. Insofern die Stoffe brenzliche Produkte enthalten, werden sie bei der trocknen Destillation näher betrachtet werden.

Die Terpentinarten des Handels sind im Allgemeinen gelblichweisse, honigdicke, sehr klebrige, nicht immer durchsichtige, leicht schmelzbare, lackmusröthende Massen von dem bekannten Geruch und Geschmack. Das Verhalten an der Luft und gegen Wasser ist oben erwähnt. Durch Destillation ohne Wasser erhält man auch Spuren von Bernsteinsäure, flüchtiges Oel, zugleich aber ein saures Wasser, in welchem sich auch Essigsäure findet — weiterhin erscheinen die erwähnten brenzlichen Produkte. In Alkohol, Aether und Oelen löst sich der Terpentin vollständig; gegen Schwefelsäure verhält er sich wie Harze überhaupt. In Kali löst er sich auf, die Lösung wird aber von Alkaliüberschuss gefällt. In Ammoniak ist er nicht vollständig löslich und die Lösung gelatinirt nur zum Theil. Die gebildete Gallerte und die Flüssigkeit enthalten verschiedene Harze. — Ueber die Harze der einzelnen Sorten gilt nun Folgendes:]

a) Gemeiner Terpentin (*terebinthina communis*, *terebenthine du pin*, *common turpentine*) von *Pinus sylvestris* (*scotch fir*) und *Pinus abies* (*Abies excelsa*, *spruce fir*) ist dickflüssig, zähe, trübe, graugelb, riecht schwach, schmeckt bitter und brennend. Wenn man ihn durch Destillation mit Wasser von allen flüchtigen Theilen befreit hat, das rückständige Harz trocknet, pulvert und mit Alkohol von 72 p. C. erschöpft, so löst der Alkohol zwei Harze auf — welche man dadurch trennen kann, dass man die Lösung mit einer alkoholischen Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd fällt; ein drittes löst sich nicht in Alkohol von 72 p. C. [Durch Auflösung des Kupfernie-

derschlages in Wasser und Fällen der Lösung mit etwas Salzsäure erhält man das Alphaharz oder die Pininsäure (*acide pinique*, *pinic acid*), welche man durch Schmelzen in kochendem Wasser und Trocknen von Alkohol befreit. Nur wenn man sie unmittelbar aus rohem Terpentin auszieht, ist sie farblos *), sonst aber mehr oder weniger durch Antheile eines dunkeln, sehr negativen Harzes gefärbt, welches durch Wärme sehr leicht aus dem Alphaharze entsteht und einen Bestandtheil des gewöhnlichen Colophoniums ausmacht (Colopholsäure). Die Pininsäure ist mit saurer Reaction in Alkohol, Aether, Terpentinöl, Steinöl löslich; auch in der alkoholischen Lösung geht sie allmählig in ein anderes, in Oelen unlösliches, saures Harz über. Sie ist hart, spröde, geruchlos, von schwach bitterem Geschmacke; spec. Gew. = 1,07 — 1,08. Zu Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sie sich wie andere Harze. Bei trockner Destillation giebt sie ausser Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff etwas essigsäurehältiges Wasser, und einen Theer, welcher ausser Brandöl und Brandharz stets noch unzersetzte Pininsäure und viel Colopholsäure enthält. Schmilzt man Pininsäure mit Kalium oder Natrium, so werden letztere langsam oxydirt. Durch Kochen mit Wasser verwandelt sie sich in ein trübes Hydrat mit 13 p. C. Wasser. In Kali, so wie in Ammoniak löst sie sich auf und verbindet sich damit, doch wird die ammoniakalische Lösung beim Kochen, selbst schon durch längeres Stehen an der Luft zersetzt. Mit Hülfe erhöhter Temperatur treibt die Pininsäure auch die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien und den kohlensauren Erden aus; kohlensaure Alkalien und kohlensaure Magnesia werden sogar schon zersetzt, wenn man sie mit der Lösung der Pininsäure in Aether digerirt; die Harzverbindung löst sich dann im Aether auf. Durch doppelte Zersetzung alkoholischer Lösungen erhält man mit fast allen Metalloxyden pininsaure Salze. — Bei Anwendung wässeriger Lösungen fällt leicht ein basisches Salz mit nieder. Die Alpharesinate sind im geschmolzenen Alphaharze und dessen alkoholischer Lösung auflöslich. Die wässerigen Lösungen der pininsauren Alkalien verändern sich an der Luft und es bildet sich dasselbe Harz, wie in der alkoholischen Lösung der reinen Pininsäure. Die wässerige Lösung des Kalisalzes wird von Aetzkali und alkalischen Salzen gefällt. Das Kalisalz ist in Terpentinöl und Baumöl löslich. Die Salze der Erden und Metalloxyde haben die den Salzen der betreffenden Oxyde im Allgemeinen zukommenden Farben, sie lösen sich nicht in Wasser und Alkohol, aber sämmtlich in Aether und Terpentinöl. Die Lösung des Silbersalzes (welches gelb ist und sich im Lichte schwärzt) lässt beim Erhitzen

*) Laurent erhielt sie durch Verdunstung einer ätherischen Lösung von venetianischem Terpentin in farblosen Körnern.

Anm. des Uebers.

ein blaues Pulver — wahrscheinlich pininsaures Silberoxydul — fallen. Auch mit Goldoxyd und Alkaloiden hat Unverdorben Verbindungen dargestellt. — Die Pininsäure besteht nach Blanchet und Sell aus 79,27 C, 10,15 H, 10,58 O = $C_{10} H_{16} O$ oder Terpentinöloxyd; nach Liebig aber aus 79,7 C, 9,8 H, 10,5 O = $C_{10} H_{15} O$. Letzteres Resultat bestätigte Laurent, welcher die Pininsäure zum Theil durch Substitution, zum Theil durch Oxydation aus dem Terpentinöl entstanden denkt. Nach Rose enthält in den pininsauren Salzen die Säure viermal so viel Sauerstoff, als die Base. Sieht man also diese Salze als neutrale an, so wird die Formel $C_{40} H_{60} O_4$. Berzelius ist geneigt, die pininsauren Salze für saure zu halten. — Das in kaltem Alkohol unlösliche Betaharz oder die Sylvinsäure (*acide sylvique*, *sylvic acid*) wird von zurückgehaltenen Antheilen des Alphaharzes durch mehrmaliges Wiederauflösen in warmem Alkohol und Krystallisirenlassen gereinigt. Am vollkommensten trennt man beide in der Kupferverbindung, da das sylvinsaure Kupferoxyd in Alkohol löslich ist. Die Sylvinsäure krystallisirt in farblosen, vierseitigen, rhombischen, zugespitzten, meist tafelartig verkürzten Prismen, schmilzt nicht unter 100°, wird aber weich; enthält gebundenes Wasser, welches nur bei Behandlung mit Bleioxyd abgegeben wird; durch Kochen mit Wasser oder Fällen aus der wässerigen Lösung der Salze bindet sie noch mehr Wasser. Durch trockne Destillation giebt sie ausser Brandölen und unzersetzter Sylvinsäure auch Pininsäure und zwei andere neutrale Harze. Sie löst sich leicht in absolutem Alkohol und Aether; sehr schwer und nur in der Wärme in Alkohol von 72 p. C. Die Lösungen reagiren sauer; durch Wasser wird ein Hydrat gefällt. Das Betaharz löst sich in allen Oelen, krystallisirt aber nicht daraus. Aus der Lösung in kalter Schwefelsäure soll Wasser Alphaharz fällen. Das Verhalten zu Alkalien ist ähnlich, aber das Kalisalz löst sich in Terpentinöl und Steinöl und krystallisirt sogar daraus, das Magnesia- und Manganoxydul-Salz lösen sich in Alkohol, ersteres selbst in Alkohol von 72 p. C. — Noch übereinstimmenden Untersuchungen von Rose, Trommsdorff und Laurent hat die Sylvinsäure dieselbe Zusammensetzung wie die Pininsäure. Hess hat in einer krystallinischen Sylvinsäure 72,14 C, 8,74 H, 19,12 O gefunden = $C_{40} H_{60} O_8$. Dieses wahrscheinlich von der eigentlichen Sylvinsäure verschiedene Harz nennt Hess Oxysylvinsäure. Jenes dritte Harz, oder Gammaharz (Colopholsäure), welches aus dem Terpentinharze neben der Pininsäure ausgezogen wird, ist bereits ein Produkt der Veränderung dieser letzteren durch Wärme, daher in um so grösserer Menge vorhanden, je länger und stärker die Wärme eingewirkt hat. Diese Colopholsäure, welche man am reinsten durch Einkochen der Pininsäure erhält, ist braun, in Steinöl unlöslich, in Alkohol von 67 p. C. wenig löslich, und von stärkerer Verwandtschaft zu Basen — sonst aber dem Alphaharze völlig ähnlich. — Der

etwas erhärtete Terpentin enthält ausser Alpha- und Betaharz noch ein Gemenge zweier, mit Kupferoxyd nicht verbindbarer Harze, von denen das eine in Ammoniak und Steinöl löslich, das andere unlöslich ist.]

b) Französischer Terpentin (*térebenthine de Bordeaux*, *french turpentine*), von *Pinus maritima*, vorzüglich im Departement des Landes gewonnen; die im Handel gewöhnliche Sorte, von der auch das meiste Galipot und Colophonium abstammt; blassgelblich, trübe; wird aber mit der Zeit unter Absatz eines grauen Harzes klar und enthält 12 p. C. Oel. An dieser Terpentinsorte haben Mouchon und Faure vorzüglich die Eigenschaft nachgewiesen, sich beim Zusammenreiben mit ungefähr $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Magnesia nach einiger Zeit zu einer festen Masse zu verdicken.

c) Venetianischer Terpentin (*terebinthina veneta*, *térebenthine du mélèze*, *Venice turpentine*), wird in Steiermark, Tyrol, der Schweiz, Oberitalien und Ungarn von *Pinus larix* gewonnen, ist die beste Sorte, blassgelb, fast durchsichtig, von angenehmem Geruch; enthält 18 — 25 p. C. ätherisches Oel, welches nach Unverdorben, wie bereits erwähnt, aus einem flüchtigen und einem weniger flüchtigen Antheile besteht. Unverdorben fand auf die bereits oben angegebene Weise viel Pininsäure, wenig Sylvinsäure und ausserdem ein durch essigsaures Kupfer nicht fällbares, farbloses, für sich in Alkohol und Steinöl nicht lösliches Harz darin. — Berzelius hat mit einem längere Zeit aufbewahrten venetianischen Terpentin einige Versuche gemacht, bei welchen zu bemerken ist, dass der Terpentin wahrscheinlich schon eine theilweise Veränderung erlitten hatte; er enthielt wenigstens neben einem in Ammoniak gallertartig löslichen Gemische von Alpha- und Betaharz noch jenes ebenfalls in Ammoniak lösliche, in Steinöl unlösliche Harz, welches sich aus dem Alphaharze mit der Zeit von selbst bildet. Dieser Terpentin zeigt das merkwürdige Verhalten, dass er mit Kali ohne Abscheidung von Oel eine in Wasser lösliche Verbindung giebt, welche von Erd- und Metallsalzen gefällt wird — alle so erhaltenen Verbindungen enthalten neben dem Harze auch Terpentinöl, welches sich am Geschmacke zu erkennen giebt. Durch Behandlung mit verdünntem warmem Ammoniak und Erkaltenlassen kann man diesen Terpentin in eine gallertartig erstarrende Masse und eine Auflösung trennen. Die Auflösung enthält ein weisses, in Steinöl unlösliches Harz, aber kein Oel; die gallertartige Masse aber enthält Oel und Harz, so wie sie daher an der Luft Ammoniak abgiebt, regenerirt sich gewissermassen der Terpentin.

d) Strassburger Terpentin; von *Pinus picea*, nach Caillot auch von *Pinus Abies*; hellgelb, durchsichtig, ziemlich flüssig, von angenehmem Geruch. Caillot fand darin im Mittel 33 p. C. Oel, 46 Pininsäure und Sylvinsäure (welches Gemenge er jedoch für eigenthümlich hielt und *acide abiétique* nannte), 11 p. C. eines dritten krystallisirbaren Harzes und

ein in Steinöl, kaltem Alkohol und Kali unlösliches indifferentes Harz. Jenes Gammaharz, von C. *Abiétine* genannt, erhält man, wenn die alkoholische Lösung des Terpentins verdunstet, der Rückstand mit kohlensaurem Kali gekocht, die durch Verdunstung erhaltene Kaliseife mit 25 — 30 Theilen Wasser angerührt und dann ruhig hingestellt wird. Die Verbindungen der Pininsäure und Sylvinsäure bleiben gelöst, aber das Gammaharz, welches sich mit Kali nicht verbinden kann, fällt krystallinisch nieder. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Es ist geruchlos, fast geschmacklos, sehr leicht schmelzbar, in Wasser unlöslich, in warmem Alkohol von 0,833, Aether, Steinöl, concentrirter Essigsäure löslich und aus allen diesen Lösungen krystallisirbar. — Baup will aus dem Harze von *Pinus Abies* ein ganz besonders saures, in quadratischen Tafeln krystallisirbares, in Alkohol lösliches Harz gefunden haben, welches er auch *ac. abiétique* nennt.

e) Terpentin von Boston, von *Pinus australis*, dem französischen Terpentin sehr ähnlich, von angenehmerem Geruche; enthält $\frac{1}{4}$ Oel.

f) Amerikanischer Terpentin, von *Pinus Strobus*; sehr flüssig und ölreich.

g) Karpathischer oder ungarischer Balsam, eine flüssige von *Pinus Cembra* und *Mughus* abstammende Terpentinart, sehr reich an Oel, dem sogenannten Krummholzöl.]

h) Canadischer Balsam (*Balsamum canadense*), von *Pinus balsamea* und *canadensis*; sehr dünnflüssig, blassgelb, zähe, von besonders angenehmem Geruch und Geschmack; enthält $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ in Alkohol schwerlösliches Harz. Der *Balsam of Gilead* oder falsche Mekkabalsam der Engländer kommt auch von *Pinus balsamea* (nach Moringlane) nämlich durch Oeffnung der unter der Rinde sich bildendenden freiwilligen Ansammlungen.

[i) Cyprischer Terpentin (*terebenthine de Chio*). Dieses blassgelbe oder grünliche, sehr zähe und dicke, durchscheinende, angenehm riechende und wenig bitter schmeckende Harz, welches auf den Inseln des griechischen Archipelagus gesammelt wird, gehört eigentlich nicht hieher, da es von keiner Conifere, sondern von *Pistacia terebinthus* kommt, und seine Identität mit dem Coniferenterpentin nirgends bestimmt dargethan ist.

Es ist bereits oben der verschiedenen Harzarten Erwähnung geschehen, welche man erhält, wenn von Terpentin auf irgend eine Weise ganz oder zum Theil des ätherischen Oeles beraubt. Alle diese Harzarten — deren Nomenclatur vollständig zu sichten sehr schwer ist, da verschiedene Gegenden denselben Namen in anderer Bedeutung brauchen — enthalten natürlich in der Hauptsache die Harze der entsprechenden Terpentinsorte, aber einestheils noch mit ätherischem Oele, anderntheils schon mit Produkten der Veränderung und Zersetzung der Harze durch die Wärme gemengt und so eine ununterbrochene Kette der unzähligsten Abänderungen vom Terpentin

an bis zu dem nur aus Brandharzen bestehenden schwarzen Schiffspech herab bildend. Das gewöhnliche Harz und Colophonium mögen als Grundtypus dienen. Sie bestehen hauptsächlich aus Pininsäure, etwas weniger Sylvinsäure und einer im Verhältniss zum Grade der Färbung (d. h. der erlittenen Veränderung) stehenden Menge von Colopholsäure. In der Regel halten sie auch etwas ätherisches Oel zurück. — Gutes Colophon ist dunkelbräunlich, halbdurchscheinend, spröde, pulverisirbar, schwerer als Wasser, wird bei 69° weich, schmilzt bei 135°, giebt bei trockner Destillation brenzliche Oele, saures Wasser, brennbare Gase und sehr wenig kohligen Rückstand. Ueber die interessanten Produkte dieser trocknen Destillation (so wie der Destillation des Harzes mit Kalk) wird später mehr erwähnt werden. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Oelen, in Steinöl ist es nur zum Theil löslich; mit Fett lässt es sich zusammenschmelzen und wird dadurch klebrig. Das Verhalten gegen Alkalien u. s. w. ist bereits erwähnt *).]

2) Copaivabalsam (*balsamum copaivae, copaiba: baume de copahu, copaiva*) wird in Brasilien und auf den Antillen durch Anschneiden einer grossen Anzahl von Arten des Genus *Copaifera* gewonnen. Er mag daher leicht ähnliche Abweichungen im Einzelnen bieten, wie die Terpentinarten verschiedener Pinusarten, ohne deshalb verfälscht genannt werden zu dürfen. Der

*) Die Terpentinarten und ihre mannichfachen Produkte und Educte (die Harz- und Pecharten) haben eine grosse Anwendung in den Gewerben. Da diese Anwendung jedoch nur auf den schon erwähnten physikalischen Eigenschaften beruht, bedarf es keiner weitern Auseinandersetzung. Das einzige chemische Produkt, welches hier und da angewendet wird und zwar neuerdings namentlich zum Leimen des Papiers in der Bütte ist eine gelbe, den Talgseifen ganz analog dargestellte Harzseife (pininsaures und sylvinsaures Kali; *Savon jaune, rosin soap*). In der Medicin wird nur der Terpentin gebraucht (das Colophonium nur Beisatz zu Pflastern u. s w.), jedoch ebenfalls mehr äusserlich in Salben und Pflastern, als innerlich. Bekanntlich nimmt der Urin danach — wegen des Terpentinöls — Veilchengeruch an. Officinell ist meist der gemeine Terpentin für äusserlichen, der venetianische Terpentin und der als *Terebinthina cocta* bekannte Rückstand von Destillation des Terpentinöls. Die feinste, aber oft mit geringeren Sorten verfälschte Art ist jedenfalls das *Balsamum Canadense*, wegen seines angenehmen Geruchs am meisten für die innere Anwendung geeignet. Als Formen der Anwendung sind namentlich brauchbar die Emulsion mit Eidotter und Gummi, die Pillenmasse — wozu das freilich noch genauer zu prüfende Verhalten zu Magnesia benutzt werden kann, und die Einschliessung in die bekannten Gallertkapseln oder Darmstückchen u. s. w., welche letztere Form sich überhaupt für alle Balsame ganz besonders empfiehlt.

Anm. des Uebers.

brasilianische ist im Allgemeinen dünn, blassgelb, vollkommen klar, von angenehmem Geruche und mildem Geschmacke, leichter als Wasser, verdickt sich aber mit der Zeit, wird trüber, bränlich und schwerer als Wasser. Der Balsam von den Antillen soll stets goldgelb, dick, undurchsichtig, von mehr terpentinartigem Geruche und durch Auskochen gewonnen sein. Aller Copaivabalsam wird am Ende ganz fest und geruchlos, giebt an Wasser nur etwas ätherisches Oel ab, löst sich in Alkohol um so besser, je wasserfreier derselbe ist, in Aether und Oelen in jedem Verhältnisse. Fette Oele werden durch die Verbindung mit Copaivabalsam in gewissem Grade in Weingeist löslich *). Für sich destillirt giebt der Balsam erst das bereits beschriebene ätherische Oel ab; nach Durand geht dabei auch etwas Essigsäure über; der Rückstand besteht aus einem gelben, ziemlich stark negativen, in Steinöl löslichen und einem fast indifferenten, braunen, in Steinöl unlöslichen Harze (wozu nach Durand noch eine fette in Aether und Alkohol unlösliche Substanz, Spuren von Chlorcalcium und eine süsse Substanz kommen). In stärkerer Hitze zersetzt sich dieser Rückstand weiter wie gewöhnlich. Destillation mit Wasser giebt ähnliche Resultate; das Wasser nimmt dabei nach Durand Chlorcalcium und süsse Substanz auf. — Der Copaivabalsam löst Schwefel und Phosphor auf, welche durch Wasser wieder abgeschieden werden; er absorbirt Chlor unter Salzsäureentwicklung, löst Jod mit schwarzrother Farbe auf. Schwefelsäure färbt ihn unter Entwicklung von schwefliger Säure braunroth und giebt endlich die gewöhnlichen Produkte; Salpetersäure wirkt wie gewöhnlich; Salzsäure färbt den Balsam roth; mit Essigsäure lässt er sich mischen und es bildet sich eine leichte Verbindung von wasserfreier Essigsäure mit dem Balsam. Borsäure, Bernsteinsäure und Benzoësäure werden in kleinen Mengen vom Balsam gelöst, umgekehrt lösen wässerige Auflösungen von Oxalsäure und Weinsäure etwas Balsam auf. Letztere Angaben rühren von Gerber her. Drei Theile Balsam mit einer Lösung von $\frac{1}{2}$ Th. Kali in 1 Th. Wasser vermischt verbinden sich nach Stoltze damit unter Wärmeentwicklung vollständig und geben eine klare Lösung, welche von Kaliüberschuss wieder gefällt wird. Der Niedergefallne ist eine in Wasser, Steinöl, Aether und wasserhaltigem Alkohol lösliche Kaliseife, welche sich jedoch nicht ohne Zersetzung vollkommen eintrocknen lässt. Aehnlich verhält sich Natron. Barytwasser und Kalkwasser geben einen

*) Die Verfälschung des Balsams mit fetten Oelen kann daher nur durch Zusatz von grossem Alkoholüberschuss, der das Anfangs mit aufgelöste Fett wieder fällt, erkannt werden. Ricinusöl ist freilich fast nur an dem netzförmigen Ansehen des durch Verdunstung des Balsams auf Glas entstehenden Ueberzugs zu erkennen.

Anm. des Uebers.

Theil ihrer Basis an den Balsam ab; Magnesia löst sich in 30 Th. Balsam ganz klar auf; basische Metallsalze geben ihren Oxydüberschuss an den Balsam ab. Die Lösung der Kaliverbindung giebt mit Erd- und Metallsalzen käsige Niederschläge. Mit $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{4}$ Ammoniakflüssigkeit giebt der Balsam nach Stoltze eine klare Lösung, mit mehr oder weniger eine trübe Mischung, unter 5° und bei Wasserzusatz wird die Lösung ebenfalls trübe. Bei längerem Stehen in einer Temperatur von + 10° setzt die ammoniakalische Lösung nach Schweitzer Krystalle ab, welche gar kein Ammoniak enthalten. Diess ist das sogleich zu beschreibende Alphaharz.

Die drei Hauptbestandtheile des Balsams — Oel, Alphaharz und Betaharz sind nicht immer in gleichem Verhältnisse vorhanden, namentlich nimmt mit dem Alter das Oel ab und das Betaharz mehr zu, als das Alphaharz. Das Oel beträgt 31 bis 45 p. C., das Alphaharz 51 — 54, das Betaharz 1,6 — 11,2. Nach Gerber enthält der Balsam auch 4 — 5 p. C. Wasser. Von diesen Bestandtheilen bleiben nur die Harze näher zu erörtern.

Das Alphaharz, durch Behandlung des Destillationsrückstandes mit Steinöl, Verdunsten der Lösung, Wiederauflösen in Alkohol und Krystallisirenlassen bereitet, bildet regelmässige, kurze, achtseitige, farblose, durchsichtige Prismen, ist sehr weich, in Alkohol, Aether, Oelen und Schwefelkohlenstoff auflöslich. Seine alkoholische Lösung wird von essigsaurem Zink, Kupfer, Blei und von Zinkchlorür gefällt. Säuren wirken nie auf den Balsam. Mit Alkalien entstehen salbenartige, durch Alkaliüberschuss fällbare, in absolutem Alkohol unlösliche Verbindungen; die Verbindungen mit Erden und Metalloxyden sind in Wasser unlöslich, aber löslich in Aether, meist auch in Alkohol und Oelen — sie sind den pininsauren Salzen ganz ähnlich. Das Kalksalz enthält 8,45 p. C. Kalk, das Bleioxydsalz 27,42 Bleioxyd, das Silbersalz 28,42 Silberoxyd. Das Copaivaharz selbst (auch Copahusäure genannt) besteht nach Rose aus 79,26 C, 10,15 H, 10,59 O = $C_{10} H_{16} O$ oder, der Pininsäure und Sylvinsäure analog $C_{40} H_{64} O_4$. Hess fand, fast ganz übereinstimmend, 79,12 C, 10,01 H, 10,87 O, leitet aber daraus $C_{40} H_{62} O_4$ ab und hebt dadurch die Isomerie zwischen den Fichtenharzen und dem Copaivaharze auf.

Das Betaharz ist schmierig, gelblichbraun, in Alkohol, Aether und Oelen leicht, in Steinöl nur in der Wärme löslich, mit Alkalien nicht dauernd verbindbar. Wahrscheinlich das nächste Produkt der Verharzung des Oeles *).

*) Der Copaivabalsam wird in der Medicin häufig angewendet und soll gerade in der unchemischen Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure — in welcher indessen nur ein kleiner Theil des Balsams zersetzt wird — besonders wirksam sein. Sonst gilt über die Formen seiner

3) Meccabalsam (*Balsamum de Mecca, c. judaicum, Opobalsamum, B. gileadense; baume de la Mecque*), soll aus *Amyris opobalsamum* und *gileadense* (*Balsamodendron G. Kunth*) in Arabien theils durch freiwilliges Ausfliessen, theils durch Auskochen gewonnen werden. Aechter, ganz unverfälschter Meccabalsam der erstern Art ist bei uns sehr selten. — Im Allgemeinen ist er hellgelb, dünnflüssig, von angenehmem citronenartigem (zugleich rosmarinähnlichem) Geruche, der an der Luft schwächer wird. Er schmeckt aromatisch, bitter, zuletzt kratzend. In verschlossenen Gefässen aufbewahrt, trennt er sich allmählig in zwei Schichten, die sich aber wieder vollständig mengen lassen. Auf Wasser breitet er sich in einer dünnen Schicht aus, welche an der Luft bald zähe, sogar fest wird und sich mit einer Federfahne vom Wasser abziehen lässt. Beim Reiben in der Hand wird er weiss und seifenartig. In Alkohol, selbst warmem, löst er sich nur unvollständig mit Ausscheidung eines zähen Harzes. So fanden Trommsdorff, Bonastre und Guibourt ächten, frischen Meccabalsam. Das spec. Gewicht war bei 22° = 0,95 (Trommsdorff). Einen antiken ägyptischen Balsam fand Bonastre ganz zähe, braun, mit weissen, krystallinischen Körnchen vermengt, in der Kälte geruchlos. Dieser Balsam enthielt kein Oel mehr und die weissen Krystalle waren den von Bonastre im Anime- und Elemiharze gefundenen flüchtigen krystallisirbaren Harzen sehr ähnlich. — Der Meccabalsam erhärtet nicht mit Magnesia.

Anwendung das beim Terpentin Gesagte. Der Copaivabalsam soll oft verfälscht werden. Ueber die Entdeckung fetter Oele ist bereits oben etwas erwähnt worden; geringe Trübungen kann durch Alkohol auch unverfälschter Balsam zeigen. Auch die Trübung des mit Kali behandelten Balsams durch Wasserzusatz, so wie das Verhalten zu Ammoniak sind zu benutzen. Für Ricinusöl passt jedoch die Probe mit Alkohol nicht, und auch das von Planche angegebene Ammoniak — welches ricinusölhaltigen Balsam nicht klar lösen soll — giebt in Temperaturen über 15° trotzdem klare und unter 5° auch mit reinem Balsam unklare Lösungen. Durch mehrstündiges Kochen in Wasser wird ein verfälschter Balsam nicht hart und spröde; durch Schütteln mit Natron bildet verfälschter Balsam eine homogene seifenartige Masse. Durch etwas Schwefelsäure wird verfälschter Balsam erst gelb, dann aber weiss. Endlich löst der ricinusölhaltige Balsam Magnesia nicht klar auf. Die Verdunstungsprobe ist bereits erwähnt worden; ähnlich ist die Papierprobe, da der Fleck, welchen der eintrocknende Balsam auf Papier hinterlässt, bei Gegenwart von Oel sich mit einem durchsichtigen Rande umgiebt. Verfälschung mit Terpentin ist nur durch Consistenz und Geruch in der Wärme zu entdecken.

Anm. des Uebers.

Der Meccabalsam enthält keine Benzoësäure, sondern nur ätherisches Oel, welches bereits beschrieben worden ist (10 — 30 p. C.), einen bittern braunen Extractivstoff (0,4 — 4 p. C.), ein in Alkohol lösliches (64 — 70 p. C.) und ein darin unlösliches (4 — 12 p. C.) Harz. Dazu kommt nach Bonastre 3 p. C. einer unbekannten Säure (?). Das in kaltem Alkohol gar nicht, in kochendem äusserst wenig, in Aether und Oelen gut lösliche Harz kannte schon Vauquelin. Es ist braun (nach Bonastre weissgrau), geruch- und geschmacklos, stets zähe und klebrig, bei 112° schmelzbar, mit Alkalien nicht verbindbar. — Das in Alkohol lösliche Harz konnte Bonastre auch nicht völlig hart erhalten, dagegen erhielt es Trommsdorff durch Destillation des Balsams mit Wasser, Behandlung des Rückstandes mit Alkohol und Verdunsten der Lösung als honiggelbe, durchsichtige, pulverisirbare Masse von 1,33 spec. Gewicht, bei 44° erweichend, bei 91° schmelzend, in kaltem Alkohol und Aether etwas schwer, in warmem Alkohol und Aether, so wie in Oelen leicht löslich. Von Schwefelsäure wird es mit rother Farbe gelöst und durch Wasser wieder gefällt, von Salpetersäure wie gewöhnlich zersetzt. Alkalien geben, wie es scheint, damit ebenfalls im Alkaliüberschuss unlösliche Verbindungen *).

[4) Balsam der *Hedwigia balsamifera* (*Bursera gummifera*), in Südamerika und Westindien aus dem genannten Baume freiwillig ausfliessend, ist im frischen Zustande durchsichtig, gelbröthlich, klebrig, von gewürzhaftem Geruche. An der Luft verhärtet er zu einem rothbraunen Harze (*résine de Chibou* oder *Cachibou*, welches zuweilen in Blätter von *Marantea lutea* eingewickelt im Handel vorkommen soll) **). Bonastre fand einen 30 Jahre alten Balsam dunkelroth, zähe, klebrig, von terpentinartigem Geruche und brennend bitterem Geschmacke. Er enthielt 12 p. C. ätherisches Oel, 4 p. C. bittern, etwas narkotischen Extractivstoff, Zucker und Kalisalze, 74 p. C. leicht in Alkohol lösliches, weich bleibendes Harz und 5 p. C.

---

*) Der Meccabalsam ist bei uns nicht mehr officinell. Wir erhalten ihn meist verfälscht und zwar namentlich mit fetten Oelen (Sesamöl, Straussfett), mit cyprischem Terpentin, und besonders mit *Balsamum canadense* und Citronenöl. Ueber diese Verfälschungen gilt theils das beim Copaivabalsam Gesagte, theils sind sie durch das Verhalten des ächten Balsams auf Wasser zu erkennen; auch trocknet verfälschter Balsam nicht so schnell ein. Sonst kamen auch die Beeren der genannten Amyrisarten als *Carpobalsamum* und die dünnen Zweige als *Xylobalsamum* zu uns, um wegen ihres Harzgehalts zum Räuchern zu dienen.

Anm. des Uebers.

**) Und nach Virey mit dem um 1750 nach Europa gekommenen Kikekunemaloharze identisch zu sein scheint.

Anm. des Uebers.

eines schwerlöslichen Harzes, welches Bonastre Burserin nennt. Dieses ist gelbweiss, pulverisirbar, in kaltem Alkohol gar nicht, in heissem schwierig, in Aether leicht löslich, nicht krystallisirbar, mit Alkalien nicht verbindbar *).]

e) Harze, welche nur Spuren von ätherischem Oel und keine Säure enthalten.

[Eine grosse Anzahl der folgenden Harze zeichnet sich dadurch aus, dass sie einen krystallisirbaren und sublimirbaren Antheil (*sous-résine*, Halbharz, von Bonastre) enthalten, welcher kaum eigentlich zu den Harzen gerechnet werden kann, sondern sich mehr den Stearoptenen nähert. Man hat diese krystallisirbaren Harze daher wohl auch zu den Kampherarten gestellt.]

1) Betulin (Birkenkampher). Aus der Oberhaut der Birkenrinde kommen bekanntlich beim Erhitzen weisse, wollige Vegetationen hervor. Lowitz sammelte diese zuerst und fand, dass sie in Wasser und Alkalien unlöslich, in Alkohol, Aether und Oelen löslich, sublimirbar, brennbar seien und bei trockner Destillation Wasser, Oel und Harz geben. John nannte die Substanz Betulin und meinte, dass man sie auch durch Destillation der Rinde mit Schwefelsäure zum Theil erhalte. — [Mason und später Huenefeld stellten durch Ausziehung der Birkenrinde mit Alkohol mehr oder weniger gefärbte, körnige Harze dar und Mason erklärte den eigenthümlichen Bestandtheil der Birkenrinde geradezu für ein Harz. Huenefeld dagegen, welcher den alkoholischen Auszug abdestillirte, erhielt dadurch eine gelblichweisse Substanz, welche durch Auflösen in Aetherweingeist, Digestion mit Bleizucker, dann mit Thierkohle und durch Krystallisiren gereinigt wurde. Diese 10 — 12 p. C. betragende Substanz, welche H. Betulin nennt, aber nicht näher beschreibt, unterscheidet er nun deutlich von drei verschiedenen, durch den Bleizucker abgeschiedenen Harzen, so wie von einer mit Wasser überdestillirten stearoptenartigen Substanz. Durch diese Arbeit war daher wenig gewonnen. — Neuerdings hat nun Hess die getrocknete Birkenrinde erst mit Wasser erschöpft, dann mit kochendem Alkohol extrahirt. Beim Erkalten des Auszugs schied sich ein weisses krystallinisches Pulver ab, welches durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wurde. Dieses Betulin von Hess bildet warzenförmige Massen, schmilzt bei 200° und riecht dabei nach Birkenrinde, lässt sich in einem Luftstrome

*) Ein ähnliches Harz enthält wahrscheinlich das von *Bursera orientalis* als Räuchermittel in den Handel gekommene Colophanholz (*bois de colophane*). Anm. des Uebers.

unzersetzt sublimiren. Es verbindet sich weder mit Alkalien, noch mit Säuren und besteht aus 81,5 C, 11,0 H, 7,5 O = $C_{40}H_{66}O_4$. Zu erörtern ist indessen noch, ob die verschiedenen in diesem Abschnitte erwähnten Substanzen wirklich identisch sind.]

2) Anime (*resina s. gummi Anime*). [Es soll zwei Sorten Anime geben: orientalisches, von unbekanntem Ursprunge, aus hellgelben undurchsichtigen und rothgelben durchsichtigen Theilen bestehend, leicht schmelzbar, in Alkohol ohne Rückstand mit strohgelber Farbe löslich; jetzt nach Guibourt nicht mehr vorkommend — und amerikanisches oder brasilianisches. Letzteres wurde irrthümlicherweise der *Hymenaea Courbaril* zugeschrieben, daher auch Courbarilharz genannt, weil die Engländer eine von dieser Pflanze kommende Sorte Copal Anime zu nennen pflegen. Das ächte Anime kommt aber von einer Amyridee (*Icica* oder *Elaphrium*) wie das Elemi und Takamahak. Man hat eine helle und eine braune Sorte. Letztere ist nach Paoli braungrün, ins Röthliche, blasig, weisslich bestäubt, spröde, von angenehmem Geruch, fast undurchsichtig, von einem spec. Gewicht = 1,0781, in Alkohol vollständig löslich. — Das helle amerikanische Anime bildet unregelmässige, rundliche, verschieden grosse, meist weisse, oder hellgelbe, durchscheinende — zuweilen auch braune, undurchsichtige — mit einem weissen Pulver bestäubte Stücke, von einem spec. Gewicht = 1,0322, angenehmem Geruche, mastixähnlichem Geschmacke. Mit Kampher bildet das Anime nach Planche eine halbflüssige, gar nicht mehr nach Kampher riechende Masse. Durch Destillation mit Wasser giebt es ätherisches Oel (2,4 p. C. nach Paoli) und enthält übrigens 54,3 p. C. in Alkohol leicht lösliches und 42,8 schwer lösliches Harz, es löst sich daher nur unvollständig in Alkohol. In Ammoniak fand es Paoli ganz auflöslich. — Das schwerlösliche Harz ist nach Paoli weisslich, zähe, leichter als Wasser, in warmem Alkohol löslich. Nach Bonastre (der indessen möglicherweise auch seine Versuche mit dem Harze der *Hymenaea Courbaril* angestellt haben kann) krystallisirt das Harz aus seiner Auflösung in kochendem Alkohol in farblosen, sublimirbaren Nadeln. Diese Nadeln bestehen nach Laurent aus 84,6 C, 11,5 H, 3,9 O = $C_{40}H_{66}O$.]

3) Elemi (*Resina Elemi*), von *Amyris elemifera*, freiwillig ausfliessend und an der Luft erhärtend, aus Südamerika. Blassgelb (selten grünlichgelb), mehr oder weniger durchsichtig, weich, jedoch allmählig sehr hart werdend und dann von mattem, splitterigem Bruche. Geruch eigenthümlich angenehm, Geschmack scharf aromatisch und bitter. Erweicht zwischen den Zähnen und leuchtet in der Wärme im Finstern; spec. Gew. 1.08. Das Verhalten gegen Säuren ist das gewöhnliche. In kaltem Alkohol löst sich das Elemiharz schwer vollständig, und aus der heissen alkoholischen Lösung erhält man beim Erkalten ein krystallisirbares Harz. Dieses bildet nach Bauf vier-

seitige, durchsichtige, in 20 Theilen Alkohol lösliche Prismen; nach Bonastre ist es pulverig oder kugelförmig strahlig krystallisirt, nur in kochendem Alkohol, Aether und Oelen löslich, mit Alkalien nicht verbindbar. Dieses von Baup Elemin genannte Harz besteht nach Rose aus 83,25 C, 11,24 H, 5,41 O = C_{20} H_{32} O. Hess fand jedoch 85,3 C, 11,5 H, 3,2 O = C_{40} H_{66} O. Das in Weingeist leichtlösliche Harz reagirt in seiner geistigen Lösung sauer. Bonastre fand 12,5 p. C. Oel (Neumann 6,25), 60,0 leichtlösliches, 24,0 schwerlösliches Harz. Das Uebrige war Extractivstoff und ein zum Theil durch Wasser ausziehbarer, auch bei der Destillation der Elemitinctur zuletzt als weisses Sublimat erscheinender, saurer, aber nicht näher untersuchter Körper. Das früher von *Amyris zeylanica* in den Handel kommende ostindische Elemi, von ganz vorzüglicher Qualität, soll jetzt nicht mehr vorkommen.

4) Takamahak (*Tacamahaca*). [Unter diesem Namen werden sehr verschiedene Harze verstanden, über deren Ursprung noch Zweifel herrschen. Wir unterscheiden: a) gemeines Takamahak, von *Populus balsamifera*, bereits oben erwähnt, jetzt ganz ausser Gebrauch, b) westindisches Takamahak von *Amyris tomentosa* (*Elaphrium tomentosum*, *Fagara octandra*); derbe, unregelmässige, hellbraune, gelb und röthlich gefleckte, angenehm riechende, balsamisch-scharf schmeckende, leicht schmelzbare, in Alkalien und Alkohol (jedoch nicht ganz vollständig) lösliche Massen von einem spec. Gew. = 1.046; c) ostindisches Takamahak, von *Calophyllum Inophyllum* und *Tacamahaca* auf Malabar, den Ambeinen, Isle Bourbon und Madagascar. Die feinste Sorte ist blassgelb, von Lavendelgeruch, in Alkohol ohne Rückstand löslich, auch in Alkalien; kommt selten in Kürbisschalen zu uns. Sonst kommen noch verschiedene, mehr oder weniger durchsichtige, bräunliche, weiss bestäubte, nicht immer angenehm riechende, zuweilen aus zwei verschiedenartigen Massen bestehende, dem Anime und Elemi zuweilen ähnliche, auch wohl statt des ersteren verkaufte Sorten vor. Alle enthalten ätherisches Oel, sind aber nicht weiter untersucht.]

[5) Harz des Arbol a Brea, eines Baumes von Manilla; grüngrau, schwach durchscheinend, weich, von starkem Geruch, sonst dem Elemi ähnlich; enthält nach Bonastre 6,25 Oel, 61,28 leicht lösliches, 25,0 schwerlösliches Harz, übrigens Extractivstoff, Holzfaser und eine freie Säure (?); das in Alkohol schwer lösliche Harz (Brein) ist krystallisirbar in rhombischen Säulen (Baup) oder kuglichstrahligen Gruppirungen, von ähnlichem Verhalten wie Elemin, auch, nach der Analyse von Dumas, von derselben Zusammensetzung, nämlich 85,3 C, 11,7 H, 3,0 O = C_{40} H_{66} O.

6) Alouchiharz, von Madagascar, vielleicht von *Wintera aromatica*; schmutzig weiss, innen schwärzlich marmorirt, undurchsichtig, zerreiblich, von pfefferähnlichem Geruche, bitterem Geschmacke. Enthält nach Bonastre

6,1 Oel, 68,2 leichtlösliches Harz, 20,4 schwerlösliches Harz, übrigens Bitterstoff, ein Ammoniaksalz (?), eine freie Säure (?) und Unreinigkeiten. Das schwerlösliche Harz krystallisirt aus heissem Alkohol in kuglich-strahlig vereinigten, schmelzbaren und sublimirbaren, mit Alkalien nicht verbindbaren Nadeln (Alouchikampher). Vielleicht ist das grünlichbraune Harz, welches VAUQUELIN aus Madagascar erhielt und welches ebenfalls 6 p. C. eines nur in kochendem Alkohol löslichen Harzes enthält, auch hieher zu zählen.]

7) Mastix (*Mastiche*, *Mastich*, *Mastic*), von *Pistacia lentiscus* auf den griechischen Inseln gewonnen. Bildet rundliche, gelbliche, durchscheinende, glanzlose, etwas bestäubte, spröde und zerreibliche Körner und Tropfen, von ebnem glasglänzendem Bruche, angenehmem Geruche, schwachem Geschmacke und einem spec. Gew. = 1,0 — 1,074. In der Wärme wird es weich, schmilzt bald und zersetzt sich unter angenehmem Geruche; löst sich in Alkalien (zu denen es sich nach UNVERDORBEN der Pinisäure ähnlich verhält) und Oelen, verhält sich zu Säuren wie gewöhnlich. In Weingeist löst sich das Mastix unvollständig mit Hinterlassung einer weissen, fädenziehenden Substanz auf, welche nach MATHEWS $\frac{1}{3}$, nach NEUMANN $\frac{1}{12}$ des Mastix beträgt. Die alkoholische Lösung röthet Lackmus und setzt bei Behandlung mit Chlorgas eine jenem unlöslichen Harze gleiche Masse ab. — Das schwerlösliche Alphaharz — Masticin — ist im frischen Zustande dem Caoutchouc sehr ähnlich, beim Trocknen wird es aber gelblich, durchsichtig, pulverisirbar, in heissem absolutem Alkohol, Aether und Terpentinöl löslich, überhaupt dem Copalharze ähnlich. — Das Mastix in sortis bildet runde, zuweilen grünliche bis schwärzliche Körner und enthält viel fremdartige Beimengungen.

8) Sandarak (*Sandaraca*, *Sandarach*), von *Thuya articulata* in der Barbarei gesammelt; soll auch in warmen Ländern vom *Juniperus communis* ausgeschwitzt werden. Durchscheinende, blassgelbe, glänzende, harte und spröde, zuweilen tropfenförmige Körner von bitter-balsamischem Geschmacke und terpentinartigem Geruche, spec. Gew. = 1,05 — 1,09. Erweicht nicht zwischen den Zähnen wie Mastix, schmilzt aber ebenfalls leicht und zersetzt sich unter angenehmen Geruche. Soll an kochendes Wasser eine bittere und saure, durch Bleizucker fällbare Substanz abgeben; die geistige Lösung reagirt sauer. Sandarak lässt sich nicht ordentlich mit Talg zusammenschmelzen, absorbirt Ammoniak und löst sich in Kali. In warmem Alkohol löst sich Sandarak vollständig, aber ungefähr $\frac{1}{3}$ ist in kaltem Weingeist unlöslich und bleibt nach GIESE als weissgraue, in Aether und Terpentinöl lösliche, nach dem Trocknen pulverisirbare Masse — Sandaracin — zurück. — Nach UNVERDORBEN ist jedoch das Sandaracin in absolutem Alkohol vollständig löslich und nur ein Gemenge von Betaharz und Gammaharz. Sandarak ent-

hält nämlich drei Harze. Aus der Lösung des Sandarak in absolutem Alkohol fällt Kali ein Gammaresinat, während die beiden andern Resinate gelöst bleiben. Zersetzt man die filtrirte Lösung mit Salzsäure und kocht das getrocknete Harzgemenge mit Weingeist von 67 p. C., so löst sich nur das Alphaharz auf. — Das Alphaharz ist der Pininsäure sehr ähnlich, in Kali löslich, aber durch Ueberschuss von Kali wird die Lösung gefällt. Es löst sich unvollständig in Steinöl, zersetzt kohlensaure Alkalien in der Wärme. Die Ammoniakverbindung wird durch Kochen zersetzt. Die Erd- und Metalloxyd-Verbindungen sind in Alkohol und Aether unlöslich, namentlich die Kupferverbindung. — Das Betaharz muss durch Kochen mit Wasser von zurückgehaltenem Alkohol befreit werden, es ist in Aether und absolutem Alkohol löslich, in Steinöl und Terpentinöl unlöslich; giebt mit Kali eine sehr leicht schmelzbare, in Wasser und Alkohol aber nicht in Aether lösliche Verbindung, aus welcher es von Säuren in gallertartiger Gestalt abgeschieden wird. Die Ammoniakverbindung verträgt einige Minuten Kochen. Die Goldverbindung ist roth. — Das Gammaharz wird aus der Lösung seiner Kaliverbindung durch Salzsäure als weisses Hydrat gefällt, giebt aber durch Schmelzen, was ziemlich schwer geschieht, sein Wasser ab. Es löst sich in starkem Alkohol und Aether, nicht in schwachem Alkohol und Oelen. Im feuchten Zustande ist es leicht in Kali löslich, die Lösung wird durch Kaliüberschuss gefällt. Das Kalisalz ist in Alkohol unlöslich, sehr beständiger Natur. Die Ammoniakverbindung ist in Alkohol löslich und wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Die ätherische Lösung des Gammaharzes fällt die ätherische Lösung des pininsauren Kupferoxyds.]

[9) Ladanum; dieses Harz schwitzt im schmierigen Zustande aus *Cistus creticus* aus, ist dunkelbraun, von einem spec. Gewicht = 1,186, wird mit der Zeit hart, riecht angenehm, schmeckt bitter. Besteht nach Guibourt aus 86 p. C. Harz, 7 Wachs, 7 Unreinigkeiten. Eine schlechte, von Pelletier untersuchte, fast geruchlose Sorte war mit 72 p. C. eisenhaltigem Sande vermengt.]

10) Copal (*Copal*), fliesst freiwillig in Westindien aus *Rhus copallinum*, in Ostindien aus *Vateria indica* (*Elaeocarpus copaliferus*). [Es ist bereits erwähnt worden, dass die Engländer die hellen klaren Copalsorten von Para, welche von *Hymenaea Courbaril* und wahrscheinlich noch andern Hymenäen stammen, Anime nennen. Im Allgemeinen sind die feineren Sorten ostindischen Ursprungs, doch herrscht eine grosse Verschiedenheit. In Indien heissen alle klaren Harze Copalli. Der westindische Copal bildet verschieden gestaltete, meist aussen matte, innen glasartig durchsichtige (zuweilen ganz glasige, sogenannte geschälte) weissgelbliche Stücke von bedeutender Härte und in der Kälte ohne Geruch und Geschmack. Der ostindische ist citronengelb, bis rothgelb, oft von rauher Oberfläche, durchscheinend, von

schwach aromatischem Geruche und bitterlichem Geschmacke, zerreiblich]. Spec. Gew. 1,045 — 1,139. In der Wärme schmilzt er, geräth ins Kochen und zersetzt sich unter Verbreitung wohlriechender Dämpfe. Die gekochte Masse schwillt in Alkohol elastisch auf. Ungekochter Copal schwillt in Alkohol fast gar nicht auf, und löst sich nur zu etwa $\frac{1}{8}$, dagegen in Aether vollständiger. Die ätherische dicke Lösung lässt sich, wenn man sie einmal aufgekocht hat, mit warmem Alkohol zur klaren Flüssigkeit verdünnen; von kaltem wird sie gefällt. Durch längere Digestion von 1 Th. Copal mit $1\frac{1}{2}$ Th. Alkohol entsteht insofern eine vollständige Lösung, als der an sich in Alkohol unlösliche Theil des Copals sich in einer concentrirten alkoholischen Lösung des andern Theils auflöst. Die Erfahrung, dass man Copal durch Dämpfe von Alkohol, namentlich kampherhaltigem, auflösen könne, hält nicht immer Stich. In 100 Th. Steinöl und etwas weniger Terpentinöl wird der Copal ebenfalls gelöst. Gegen concentrirte Säuren verhält er sich wie andere Harze. — In erwärmtem Aetzkali erweicht Copal und löst sich dann unter angenehmem Geruche ganz auf; beim Erkalten bildet sich ein weisses Coagulum, eine Verbindung von einem Copalharze mit Kali, während eine andere Verbindung gelöst bleibt. Das Harz der gallertartigen Verbindung, welche sich in Wasser milchig zertheilt, aber nicht auflöst, lässt sich durch Salzsäure in schneeweissen, selbst bei 40° nicht zusammenfliessnden Flocken abscheiden. Die gemeinschaftliche Verbindung beider Harze mit Kali erhält man durch Abdampfen als leichtlösliche, bitterlich schmeckende, gelbliche, durchsichtige Masse. — Kohlensaure Alkalien werden von Copal nicht zersetzt. In der Wärme und bei Luftaufschluss quillt Copalpulver in wässerigem Ammoniak auf. Die Gallerte ist in Wasser zertheilbar, aber nicht völlig löslich; sie lässt sich bei 40 — 60° austrocknen und bildet dann eine weiche, durchsichtige, gelbliche, an der Luft hart werdende Masse, welche sich in Alkohol kaum mehr löst. In frischem Zustande löst sich jedoch das gallertartige Copalammoniak in Alkohol mit Hinterlassung der nicht vorher aufgequollenen Copaltheile auf; ammoniakhaltiger Alkohol wirkt nicht besonders lösend auf Copal. Die geistige Copalammoniaklösung giebt beim Eintrocknen auf kalten Körpern einen kreideartigen, bei 40° zu einem glänzenden, durchsichtigen, in der Kälte ziemlich fest werdenden Häutchen schmelzenden Ueberzug. Copalkali wird von Salmiak flockig gefällt, der Niederschlag ist aber in Alkohol nicht löslich. — Die Lösungen der Copalalkalien geben mit Metallsalzen und Erden Niederschläge.

Geschmolzner Copal ist wie gesagt in Alkohol ganz gut auflöslich, eben so in Terpentinöl. Diess benutzt man zur Firnissbereitung. In der Hitze entwickelt der geschmolzne Copal unter Kochen Oel (Gemenge von ätherischem Oel und Brandöl) und Wasser aus. Der bis zum Aufhören der aromatischen Dämpfe geschmolzene Copal löst sich auch in fetten Oelen.

Unverdorben hat im Copal 5 verschiedene Harze gefunden, die jedoch zum Theil offenbar erst an der Luft gebildet sind. Alkohol von 67 p. C. löst zwei Harze auf, welche beide in Alkohol löslich und aus dieser sowohl, als der alkalischen Lösung durch essigsaures Kupferoxyd fällbar sind. Die Kupferverbindung des Alphaharzes ist in Aether löslich, die des Betaharzes darin unlöslich. Das Alphaharz ist von anhängendem ätherischem Oele etwas weich, farblos, bei 100° schmelzbar, in Alkohol von 72 p. C. löslich und durch Wasser in öliger, mit Alkohol verbundener Gestalt fällbar. Es löst sich in Kali und Ammoniak; letztere Verbindung verträgt einige Minuten Kochen. Die Metallsalze sind in Alkohol nicht, aber in Aether löslich. Ganz ähnlich ist das schwerer schmelzbare Betaharz, dessen Metallsalze sich in Aether nicht lösen. — Der mit Alkohol von 67° p. C. erschöpfte Copal giebt an absoluten Alkohol ausser Beta- und Alphaharz noch etwas Gammaharz ab, welches jedoch meist ungelöst bleibt und aus dem Rückstande durch Kochen mit Kali und Fällen der Lösung mit Schwefelsäure erhalten werden kann. Es ist pulverig, nicht ohne Zersetzung schmelzbar, in Alkohol nicht, aber in Aether und Oelen löslich mit Alkalien verbindbar. Die Kaliverbindung wird durch Kaliüberschuss gefällt. In Ammoniak ist das Harz nur bei Alkoholzusatz löslich. Die Metalloxydverbindungen lösen sich in Wasser, Alkohol, Aether und Oelen nicht auf. — Der noch vorhandene Copalrückstand besteht aus der in starkem Alkohol, Wasser und Kalilauge unlöslichen Kaliverbindung des Deltaharzes, welches nicht schmelzbar, weiss, pulverig und in Ammoniak unlöslich ist, und aus dem in Alkohol, Aether und Oelen unlöslichen, indifferenten, gallertartigen Epsilonharze. Die beiden letzteren Harze, in nicht ganz gefüllten Flaschen unter ätherhaltigem Alkohol aufbewahrt, absorbiren Sauerstoff und verwandeln sich in die drei ersten Harze. — Geschmolzener Copal enthält nur das Alpha- und Betaharz des ungeschmolzenen, ausserdem zwei andere in Terpentinöl lösliche Harze, welche sich beide mit Alkalien und Metalloxyden verbinden. Das eine ist in starkem Alkohol und in Alkalien löslich, gummiartig, mit einer gewissen Menge Alkohol zu einer sehr leicht schmelzbaren Masse verbindbar, das andere ist in Alkohol unlöslich, hart, selbst bei 100° nicht klebrig, mit Alkalien verbindbar, aber darin unlöslich.

11) Dammar; a) ostindisches. Dieses soll von *Agathis loranthifolia* kommen, es ist aber sehr wahrscheinlich, dass man auf Java, Sumatra u. s. w. noch von mehreren anderen Bäumen Harze sammelt, welche Dammar genannt werden. Das Dammar kommt seit einigen Jahren in durchsichtigen, wenig gefärbten, geschmack- und geruchlosen, schwer schmelzbaren Stücken, von 1,097 — 1,123 spec. Gew. in den Handel. Es ist in Alkohol nur zum Theil, in Aether fast ganz, in Oelen völlig löslich. Schwefelsäure und Salpetersäure scheinen weniger leicht darauf zu wirken,

als auf andere Harze, wenigstens sollen sie nach Brandes und Lucanus keinen künstlichen Gerbstoff bilden. In Alkalien löst es sich wenig; die Lösung des Harzes in Terpentinöl mit Kali zur Trockne verdunstet, liefert jedoch eine in Wasser und Alkohol lösliche Verbindung. Die Erd- und Metalloxyd-Verbindungen werden durch Aether zerlegt. Brandes und Lucanus fanden im Dammar beide ein in kaltem Alkohol lösliches und ein unlösliches Harz, aber in sehr verschiedenem Verhältnisse. — Das Alphaharz hält etwas Alkohol und ätherisches Oel zurück und ist davon weich und riechend. Das Betaharz oder Dammarin bildet ein leichtes, schneeweisses, schmelzbares, in 1000 Theilen absolutem Alkohol, 40 — 50 Aether, 2 Terpentinöl lösliches, gegen Säuren und Alkalien indifferentes Pulver.

[b) Neuseeländisches (*Cowdeegum*, *Kauri resin*), von *Dammara* (*Agathis*) *australis*, zuletzt von Prideaux beschrieben; bildet sehr verschiedene, unregelmässige, aussen rauhe, staubige, innen durchscheinende, milchweisse, gelbe bis braune Stücken von glasigem Bruche, ist zuweilen ganz klar und durchsichtig, weniger hart als Copal, zuweilen elastisch, von angenehmem, elemiartigem, oft süsslichem Geruche und 1,04 — 1,06 spec. Gew. Beim Erwärmen schwillt es auf, giebt Wasser, ätherisches Oel, wird durchsichtig und weich, aber fliesst nicht. Nach dem Erkalten ist es dann durchsichtig und hart. An Wasser giebt es ätherisches Oel ab; in kaltem Alkohol ist es nur zum Theil, in heissem ganz löslich. Von Holzgeist und Leinöl wird es gar nicht, von Terpentinöl und Steinkohlentheeröl bis auf einen elastischen Rückstand gelöst. Der in Terpentinöl unlösliche Theil ist in Alkohol und umgekehrt löslich, daher das ganze Harz in einem Gemenge beider Lösungsmittel. Mit Terpentinöl lässt sich das Harz gar nicht, mit Steinkohlenöl nur in der Kälte verbinden; mit Leinöl, Talg und Wachs kann man es zwar zusammenschmelzen, aber die Verbindungen sind spröder als das Harz selbst.]

12) Drachenblut (*Sanguis draconis*, *sang dragon*, *dragons blood*). Es ist bereits unter den Farbstoffen erwähnt, dass diese Substanz von *Pterocarpus Draco* und *Santalinus*, *Dracaena Draco* und den Früchten von *Calamus Rotang* gewonnen wird. Die beste, jetzt kaum noch in den Handel kommende Sorte (in *Lacrymis*) bildet rundliche, dunkelbraune, undurchsichtige, spröde, geschmack- und geruchlose Stücke von verschiedener Grösse und einem spec. Gew. = 1,196. Das gewöhnliche Drachenblut bildet grosse Kuchen und Stücke, welche aussen mit mennigrothem Staube bedeckt, innen braunroth, mit Spänen u. s. w. gemengt sind. Es ist in Alkohol, Aether und Oelen vollständig löslich, auch in Alkalien und Kalkwasser. Von Salpetersäure wird es wie andere Harze zerstört, von Schwefelsäure ohne Gerbstoffbildung verkohlt. Es soll nach Herberger ungefähr 3 p. C. Benzoësäure (?),

2 p. C. fettes Oel, 5,3 p. C. Kalksalze und 90,7 p. C. des bereits unter den Farbstoffen beschriebenen Draconins enthalten.

13) Pastoharz (Firniss von Pasto, *vernis de pastò*), ein von Boussingault beschriebenes, in Indien als Lack benutztes Harz unbekannten Ursprungs. Grün, geruch- und geschmacklos, schwerer als Wasser, undurchsichtig, von glasartigem Bruche, äusserst zähe, nicht pulverisirbar. Wird bei 100° weich und in dünne Blätter dehnbar, welche an der Luft erhärten und sich den Gegenständen fest anschliessen, dann auch in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Aus dem frischen Harze ziehen Alkohol und Aether nur ein grünes Harz aus, der Rest wird nicht gelöst, schwillt aber in Aether und fetten Oelen auf. Terpentinöl wirkt nicht ein. Aetzkali giebt damit eine Lösung, aus welcher Säuren das Harz als ein bei 130° schmelzbares Hydrat fällen, welches aber nach dem Schmelzen zu einer braunen, zähen, in Alkohol, Aether und Terpentinöl löslichen Masse erstarrt. — Pastoharz besteht nach Boussingault aus 71,7 C, 9,8 H, 18,5 O = $O_5 H_8 O$, gehört also demselben Radikale, wie Terpentinöl, Pininsäure u. s. w. an *).

*) Die Harze dieser Abtheilung haben keine andere medicinische Anwendung, als dass sie in manche Pflaster und Salben mit eingehen; die wohlriechenden wendet man auch als Räuchermittel an, die ausgedehnteste Benutzung erfahren aber die meisten, namentlich Copal, Dammar, Sandarak, Mastix, Elemi, von den früher erwähnten besonders Bernstein und Terpentin, so wie endlich der noch zu erwähnende Gummilack zu Bereitung der Lackfirnisse oder Harzfirnisse. Firniss (*vernis, varnish*) ist jede Flüssigkeit, welche die Eigenschaft hat, an der Luft in dünnen Schichten zu einem festen, durchsichtigen, nicht abspringenden, wasserdichten Ueberzug zu bilden. Des Leinölfirnisses ist bereits oben gedacht worden. Die Harze eignen sich wegen ihrer Auflöslichkeit in Weingeist, ätherischen Oelen und fetten Oelen sehr zur Firnissbereitung. Man unterscheidet aber 1) Weingeistfirnisse (wozu auch die seltner vorkommenden Firnisse mit Aether oder Schwefelkohlenstoff gerechnet werden können), welche einen besonders klaren, aber meist spröden und wenig haltbaren Ueberzug geben; Mastix, Sandarak, Lack, Elemi, Anime und geschmolzener Copal eignen sich am besten dazu. 2) Terpentinfirnisse, Auflösungen in Terpentinöl (seltner Lavendelöl, Rosmarinöl u. s. w.), den vorigen sehr ähnlich, aber nach dem Trocknen zäher und fester haftend. 3) Fette Firnisse, Auflösungen entweder in frischen trocknenden Oelen, z. B. Mohnöl, Nussöl (Retouchirfirnisse), wozu sich besonders Dammar gut eignet, oder in Leinölfirniss. Letzterer Art sind der Copal- und Bernsteinfirniss, am häufigsten gleichzeitig mit Terpentinöl bereitet. Beide Harze müssen vor der Auflösung geschmolzen werden. Die Firnisse lassen sich mit

f) Von ätherischem Oel ganz freie feste Harze.

1) **Guajakharz** (*resina Guajaci, Gayac*), fliesst auf den westindischen Inseln aus *Guajacum officinale* (vielleicht auch *G. sanctum*) von selbst aus, und ist dann mit etwas Gummi und Extractivstoff (circa 3 p. C.) und ungefähr 16½ p. C. Rindenstückchen nach Buchner vermengt (*resina guajaci nativa* oder *gummi Guajacum*). Diese beste Sorte bildet grosse, harte, halbdurchsichtige, aussen und auf Klüften dunkelgrünbraune oder pistaziengrüne, innen röthlichbraune, zuweilen blaugrüne, weiss und braun gefleckte, zerreibliche Stücke von muschlichem und splittrigem Bruche, süsslich bitterem und brennendem Geschmacke, in der Hitze aromatischem Geruche und einem spec. Gew. = 1,205 — 1,228. Es erweicht beim Kauen im Munde. Das Pulver ist weisslich und wird an der Luft grün. Schlechtere Sorten gewinnt man durch Ausschmelzen der harzreichen Holzstücke; auch kann man durch Extraction des Guajakholzes mit kochendem Alkohol, Verdünnung der Tinctur durch Wasser und Abdestilliren des Alkohols ein sehr reines Guajakharz darstellen, *Resina ligni guajaci*. Mouchon empfiehlt für Darstellung des letzteren Harzes die Extraction des Holzes nach der Deplacementsmethode und zwar, wenn man ein dem natürlichen Guajak ähnliches Produkt haben will, mit Alkohol von nur 25° B. — Abgesehen von der beigemengten Rinde und dem wenigen Gummi und Extractivstoff verhält sich das natürliche Guajakharz ganz wie das künstlich dargestellte. Unverdorben fand darin eine kleine Menge in Ammoniak löslichen Harzes (**Alphaharz**), welches sich auch in Alkohol löst und durch essigsaures Kupfer gefällt wird. Das in Ammoniak unlösliche oder **Betaharz** macht jedoch den bei weitem grössten Theil aus und von ihm gelten alle zu erwähnenden Eigenschaften des Guajakharzes insbesondere.

In der Hitze ist das Guajakharz nicht flüchtig, sondern giebt die gewöhnlichen Zersetzungsprodukte, d. h. wenig saures Wasser, brenzliches Oel — welches aus mehren Brandölen und Brandharzen zusammengesetzt ist — und einen dickflüssigen schwarzen Theer von ähnlicher Zusammensetzung. — Das Guajakharz zeichnet sich besonders aus durch die Eigenschaft, sich im Pulver sowohl als der weingeistigen Lösung durch mannichfache Einwirkungen grün und blau zu färben und eben so leicht wieder zu entfärben. Die grüne Färbung, welche das Pulver, so wie ein mit Guajaktinctur getränktes Pulver an der Luft erleidet, hängt bestimmt von einer Oxydation ab, denn sie tritt nach den verschiedenen Versuchen von Bran-

---

Drachenblut, Gummigutt, Curcuma u. s. w. färben. Ueber Specielleres müssen wir auf Lehrbücher der technischen Chemie verweisen.
Anm. des Uebers.

DES und WOLLASTON besonders leicht in Sauerstoffgas, nicht in Kohlensäuregas ein; sie wird vom weissen und violetten Lichte befördert, während sie vom rothen Strahl wieder in Gelb zurückgeführt wird. Auch Erhitzung mit heissem Silber bewirkt die Reduction. Mehrere der folgenden Erscheinungen werden diess bestätigen. — Das reine Guajakharz löst sich vollständig in Alkohol mit brauner Farbe, die Lösung wird durch Wasser milchig, was jedoch nach PLANCHE durch Zumischung von Seifenspiritus verhindert werden soll. Aether wirkt etwas weniger lösend, fette Oele gar nicht. Terpentinöl löst in der Wärme viel auf, beim Erkalten scheidet sich das meiste wieder ab und die übrige farblose Lösung giebt dann beim Abdampfen blaue, rothe, bräunliche und zuletzt gelbliche Färbungen. Durch Abreiben mit Terpentinöl giebt nach JOHN das Guajakharz eine blaue Mischung, welche sich langsam unter Bildung eines Absatzes entfärbt. Wasser löst im Kochen aus dem natürlichen Guajakharze das Gummi und den Extractivstoff auf — das mit aufgelöste Harz, welches das Wasser blaugrün färbt, scheidet sich beim Erkalten aus. — Chlorgas und Chlorwasser färben das Guajakpulver grün, blau und braun, Ammoniak wirkt dann mit grüner Farbe lösend; die Guajaktinctur wird von Chlor blau gefällt. Schwefelsäure löst Guajakharz mit rothbrauner Farbe, die Lösung wird durch Wasser lilafarbig gefällt, in der Hitze wie gewöhnlich zersetzt; Guajaktinctur wird von Schwefelsäure grün gefärbt. Salpetersäure löst das Guajakharz, nachdem es dasselbe grün gefärbt hat, unter Gasentwicklung mit rother Farbe, die Lösung wird von Salzsäure und von Alkalien gefällt, zuletzt bildet sich jedoch Oxalsäure; verdünnte Salpetersäure lässt eine braune Substanz ungelöst, welche sich bei wiederholter Behandlung in künstlichen Gerbstoff verwandelt; Guajaktinctur wird durch Salpetersäurezusatz allmählig blau, grün und rothbraun und wird auch diesen Färbungsstufen (welche sich durch Guajakzusatz wieder auf eine frühere zurückführen lassen) entsprechend durch Wasser gefällt. Salzsäure fällt die Guajaktinctur grau, Essigsäure gar nicht; salpeterige Säure, Stickstoffoxydgas, namentlich aber nicht ganz säurefreier Salpeteräther färben die Guajaktinctur prächtig blau. — Das Guajakpulver bläut sich nach TADDEI beim Zusammenreiben mit Kleber und rohem Mehl; nach PLANCHE auch mit Seife, was jedoch durch Süssholzwurzel verhindert wird; eine Auflösung von Gummi in kaltem Wasser bläut das Harz an der Luft, nicht aber eine heisse Gummilösung; Traganthschleim hat diese Wirkung gar nicht. Milch bläut Guajak, verliert aber diese Eigenschaft durch Erhitzung; fällt man sie durch Alkohol, so bläut nur der Niederschlag und auch dieser nicht mehr, wenn man den Weingeist herauspresst. Frische — nicht aber getrocknete oder auf 100° erhitzte — Scheiben folgender Wurzeln werden durch Guajaktinctur blau; *Cochlearia armor.*, *Symph. off.*, *Leont. Tar.*, *Clehor. int.*, *Eryngium camp.*, *Iris germanica*, *Nymphaea alba*, *Solanum tubero-*

sum, *Inula Helenium*, *Daucus Carota*, *Glyzyrrhiza glabra*, *Brassica Napus*, *Arctium Lappa*, *Colch. autumn.*, *Sapon. off.*, *Fumaria off.*, *Rumex acetosa*, *Scorz. hisp.*, *Borrago off.*, *Allium cepa*. Alte schlecht verwahrte Guajaktinctur wirkt nicht mehr bläuend. Mit Kampher giebt Guajakharz eine gute, an der Luft nicht weich werdende und den Kamphergeruch in geringem Grade beibehaltende Pillenmasse.

In Ammoniak ist das Guajakharz nur zu einem kleinen Theile löslich, aber auch das Ungelöste verbindet sich damit zu einer in sehr vielem Wasser löslichen Verbindung. Durch Säuren wird das Harz wieder abgeschieden. Guajaktinctur wird von Ammoniak hellgrün gefällt. In Kali löst sich das Guajakharz leicht und vollständig, selbst in kohlensaurem Kali unter Austreibung der Kohlensäure. Salpetersäure fällt aus dieser Lösung ein blaues Harz, welches bei Sättigung des Salpetersäureüberschusses grün wird. Eisenchlorid oder Sublimat geben ebenfalls blaue Niederschläge, aus denen sich durch Alkohol ein blaues Harz ausziehen lässt, welches durch Schwefelsäure, Salzsäure und Alkalien, so wie durch Schmelzen und desoxydirende Körper braun und dem Betaharze ähnlich wird. Eine Auflösung reinen, ganz alkoholfreien Alphaharzes in Kali giebt mit Goldchlorid einen blauen, goldoxydhaltigen Niederschlag, welcher sich in Kali mit purpurrother Farbe wieder auflöst und damit eine dreifache, in Aether und Alkohol unlösliche Verbindung giebt, welche sich in der Hitze unter Goldabscheidung zersetzt und dann drei neue Harze enthält. Das Guajakkali giebt mit den meisten Erd- und Metallsalzen — nicht mit essigsaurem Kupfer — in Aether lösliche Niederschläge. Durch essigsaures Kupferoxyd wird Guajakholztinctur unmittelbar nur dann gefällt, wenn sie Betaharz enthält. Vermischt man sie jedoch mit essigsaurem, salpetersaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd und gleichzeitig mit Blausäure, so entsteht ein Niederschlag von Cyankupfer, während gleichzeitig die Lösung durch grün und blau in braun übergeht. Fällt man sie, während sie blau ist, mit Wasser, so entsteht ein blauer, kupferfreier Niederschlag, welcher in Alkohol mit blauer, in Ammoniak mit grüner Farbe, in Aether und Säuren gar nicht löslich ist *). — Dampft man Guajaktinctur über Quecksilberoxyd ab, so wird die ganze Masse schön blau.

Wir haben hier noch jener weissen Nadeln zu erwähnen, welche Landerer in einer Guajaktinctur sich absetzen sah. Dieselben waren geruchlos, von bitterem und brennendem Geschmache, schmelzbar, zum Theil sublimirbar, von saurer Reaction, in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, so wie in fixen Alkalien unlöslich, in kochendem Alkohol und Ammoniak

*) Man hat dieses Verhalten hier und da zu Nachweisung eines Kupfergehalts angewendet — doch steht es dem Cyaneisenkalium bei weitem nach. Anm. des Uebers.

etwas löslich. Salpetersäure und salpetrige Säure färben sie grün, ohne aufzulösen. — Die Guajaktinctur hatte durch Absatz dieses Guajacins, welches sich den andern krystallisirbaren *Sous-résines* anschliesst, ihr Eigenschaft, von Salpetersäure gefärbt zu werden, verloren *).

2) Jalapenharz (*Resina Jalapae*), wird aus der (am besten vorher mit Wasser erschöpften) Wurzel von *Convolvulus Jalapa* durch Ausziehung mit Alkohol auf dieselbe Art bereitet, wie das Guajakharz. Mengt man nach Mouchon das Pulver der Jalapenwurzel mit Thierkohle und behandelt das Gemenge mit Alkohol im Verdrängungsapparate, so fällt Wasser aus der Tinctur ein farbloses Harz, welches nicht weniger purgirend wirkt, als das gewöhnliche. Indessen scheint dieses letztere doch der Bestätigung zu bedürfen. Man pflegt das Jalapenharz noch weich in kleine gedrehte Stangen zu formen. Es ist gelblichbraun, grüngelb oder dunkelbraun, glanzlos, selbst auf dem Bruche ziemlich matt, ganz trocken, spröde, pulverisirbar, durchsichtig, von eigenthümlichem widrigem Geruche, namentlich in der Wärme, und bitterscharfem, kratzendem Geschmacke. Es löst sich vollständig in Alkohol; Wasser fällt es aus dieser Lösung als klebriges Hydrat. Durch Thierkohle lässt sich die Lösung ziemlich entfärben, wie Martius zuerst bemerkte. Das entfärbte Harz löst sich leicht in Essigäther, Essigsäure, Alkohol, Terpentinöl, Kali, wenig in Äther, gar nicht in Ammoniak. Auch das rohe Harz wird von Ammoniak nicht gelöst, verbindet sich aber nach Unverdorben damit. In Aether lösen sich nur 30 p. C. des rohen Jalapenharzes; der von Aether gelöste Antheil lässt sich nicht völlig austrocknen, löst sich in Aetznatron, wird aber von Schwefelsäure aus dieser Lösung

*) Das Guajakharz ist officinell und zwar bei uns sowohl die *Resina ligni Guajaci*, auf die beim Jalapenharz zu erwähnende Art bereitet, als namentlich die *Resina nativa*, welche sich bei Bereitung der Tinctur, die eine Auflösung des reinen Harzes ist, nicht vollständig auflösen kann; indessen müssen sich doch wenigstens 80 p. C. auflösen, wobei etwaige Verfälschungen mit Sand, geraspeltem Bernstein u. s. w. entdeckt werden. Verfälschung mit Colophonium lässt sich leicht daran erkennen, dass von heissem Terpentinöl viel mehr gelöst und namentlich nach dem Erkalten weit mehr zurückgehalten wird, als von reinem Guajakharze. Uebrigens wird auch die mit dem durch Wasser aus der Tinctur frisch gefällten Harze bereitete Kali-Auflösung durch Ueberschuss von Kali gefällt, wenn Colophonium vorhanden ist. Ausserordentlich leicht lässt sich Guajakharz, wenn es selbst bei andern Harzen als Verfälschungsmittel angewendet wird, durch seine beschriebenen characteristischen Eigenschaften erkennen. Jene Eigenschaften, insbesondere das Verhalten zu organischen Substanzen und zu Kampher sind bei Vorschrift zu berücksichtigen, um nicht unerwartete Färbungen und dergl. zu erhalten. Die Guajactinktur darf nicht mit Säuren, mit Alkalien (und besser auch

nicht gefällt; der in Aether unlösliche Theil dagegen wird von Schwefelsäure aus seiner Auflösung in Aetzammon gelb niedergeschlagen. — Aus einer Auflösung des Jalapenharzes in Alkohol fällt Bleizucker nur einen Theil des Harzes, die übrige, von Blei, Säure und Alkohol befreite Lösung giebt ein farbloses, in Alkohol und warmer concentrirter Essigsäure leichtlösliches, also wahrscheinlich mit dem durch Thierkohle entfärbten Harze identisches Harz, welches Herberger Jalapin nannte und für ein Alkaloid hielt. — Nach Gorbel besteht das Jalapenharz aus 36,67 C, 9,47 H, 53,91 O *).

---

nicht mit Metallsalzen) verbunden werden. Indessen ist die *Tinct. Guajaci ammoniata* nichts als eine officinelle Auflösung von Guajakseife. — Man giebt das Guajakharz am besten in Pillen und Pulvern, seltner in der Emulsion. Auch die Kaliguajakseife ist officinell als *sapo guajacinus*; sie wird durch völlige Sättigung einer Aetzkalilösung mit Guajakharz und Abdampfen zur Pillenconsistenz bereitet. Sie muss in Wasser und Alkohol klar löslich und nicht zu stark alkalisch sein, eignet sich aber nicht wohl zu einer andern Anwendungsform, als Pillen.

Anm. des Uebers.

*) Das officinelle Jalapenharz wird durch Digestion der Jalapenwurzel mit Weingeist bei gelinder Wärme bis zur Erschöpfung (wobei man am besten mit verdünnterem Weingeiste anfängt, und die Digestion in einer Destillirblase vornimmt), Verdünnung der erhaltenen Tinctur mit Wasser und Abdestilliren des Weingeistes, Auswaschen des abgesonderten weichen Harzes mit heissem Wasser und Trocknen im Wasserbade bereitet. Wurzeln, deren Auszug durch Wasser nicht milchig wird, sind zu verwerfen. Einen sehr günstigen Einfluss auf Menge und Reinheit des Produkts hat es nach Gummi, wenn man die Wurzel vorher mit kaltem Wasser macerirt. Mouchon's Verfahren ist bereits erwähnt, aber nicht eher zu empfehlen, als bis man über die Natur des wirksamen Stoffes im Jalapenharze ins Reine sein wird. Sauveton nimmt ein eigenthümliches Gummi an, welches bei einfachem Fällen der Tinctur mit Wasser, ohne die Flüssigkeit abzudampfen, verloren gehen würde. — Gutes Jalapenharz darf nicht kleberig sein, an Wasser nichts abgeben, in Alkohol keinen unlöslichen Rückstand lassen. Zusatz an Terpentin, Pech u. s. w, erkennt man theils am Geruch in der Wärme, theils auf dieselbe Art, wie beim Guajakharze. Guajakharz wird leicht zu entdecken sein, am einfachsten durch Behandlung mit Terpentinöl. Dagegen vermag das Terpentinöl keineswegs eine weniger bedeutende Verfälschung mit Lerchenschwammharz nachzuweisen, da auch das Jalapenharz nicht ganz unlöslich in Terpentinöl ist; ob die saure Reaction des Lerchenschwammharzes Stich hält, ist auch noch zu erörtern. Joan glaubt gar nicht an eine Verfälschung mit Lerchenschwammharz. Aloë giebt sich durch den Geschmack zu erkennen. — Der *Sapo jalapinus* der Officinen ist keine eigentliche Harzseife, sondern nur ein Gemenge von Harz mit medicinischer Seife.

Anm. des Uebers.

[3) Lerchenschwammharz, aus *Boletus laricis* auf gleiche Art gewonnen, wie die vorhergehenden Harze, braun, von gelbem Pulver, sehr spröde und brüchig, von schwach bitterem (nach Trommsdorff süsslichem) Geschmacke. Leicht, mit saurer Reaction und rothbrauner Farbe, in Alkohol löslich, ebenfalls auflöslich mit gelber Farbe in Aether, kochendem Terpentinöl, fetter Oelen, Essigsäure, so wie im frisch gefällten Zustande in ätzende Alkalien; letztere Lösung wird durch Alkaliüberschuss nicht gefällt. Es scheint aus mehrern Harzen zu bestehen. Bley zog wenigstens aus dem Lerchenschwamm durch kaltes Wasser und kochendes Wasser kleine Mengen von Harz, dann durch Alkohol 23½ p. C. und endlich noch durch Aetzkali 9½ p. C. Harz aus.

In diese Abtheilung würden nun alle jene Harze gehören, welche nicht freiwillig ausfliessen, sondern künstlich aus den Pflanzentheilen ausgezogen werden; eben so die Harze, welche sich aus den eingetrockneten Pflanzensäften, sogenannten Gummiharzen, wo sie mit Gummi, Stärkmehl u. s. w. verbunden sind, isoliren lassen. Ihre Zahl ist aber zu gross, und da keines von allen eine isolirte Anwendung findet, werden wir sie bei Anführung der Pflanzenanalysen in der letzten Abtheilung gelegentlich mit erwähnen]

g) Harze in Verbindung mit Wachs.

1) Gummilack (*Laccа*, *Lac*) quillt aus der durch den Stich der Lackschildlaus, *Coccus Ficus L.* verwundeten Rinde von *Ficus indica*, *F. religiosa*, *Rhamnus Jujuba*, besonders aber *Aleurites laccifera* (*Croton laciferum L.*) aus, bildet zuerst eine milchige Flüssigkeit, welche dann um die Zweige herum verhärtet und die weiblichen Lackschildläuse, später ihre Brut, in Form von Zellen, welche vor dem Auskriechen der Brut mit rother Flüssigkeit verhüllt ist, umschliesst. Die vor dem Auskriechen der Brut abgeschnittenen Zweige somit ihrem Ueberzuge heissen Stocklack (*Stick-Lac*, *Laque en bâtons*, *Lacca in baculis s. ramulis*). Wenn man diesen in gröbliche Körner zerstösst, das Holz herausliest und durch eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron den rothen Farbstoff entfernt, erhält man den Körnerlack (*Seed-lac*, *Laque en grains*, *Lacca in granis*), durch Schmelzen und Durchseihen des Letztern endlich dem, im noch weichen Zustande in dünne Tafeln gepressten Schellack (*Shellack*, *Laque en écailles*, *Lacca in tabulis*). Alle diese Arten sind Gemenge aus den Saftbestandtheilen der Pflanze (5 verschiedene Harze nach Unverdorben, gefärbter Extractivstoff, Wachs, Lackstoff, Lacksäure, nach einigen auch Pflanzenleim) und aus Residuen der Schildläuse (Farbstoff und Fett). Der Farbstoff, Lackstoff und Extractivstoff werden durch die angebene Behandlung allmählig entfernt, daher der Schellack nur

noch ein Gemenge der Harze mit Wachs und sehr wenig Farbstoff, Fett und Pflanzenleim ist. Das Verhältniss der Bestandtheile scheint jedoch sehr verschieden zu sein, auch stimmen nicht alle Beobachter in den Angaben über die Natur der Bestandtheile selbst überein. — So fand Funke im Stocklack 68 Harz, 28 Lackstoff, 6 Coccus-Farbstoff; Hatchett dagegen 68 Harz, 10 thierischen Farbstoff, 6 Wachs, 5,5 Pflanzenleim, 10,5 Verunreinigungen und Verlust; John 20—25 p. C. Lackstoff, 6—8 p. C. Farbstoff. Im Körnerlack fand Hatchett 88,5 Harz, 2,5 Farbstoff, 5,5 Wachs, 2,5 Pflanzenleim, 2,5 Verlust — John dagegen 66,65 Harz, 16,7 Lackstoff (bei Hatchett mit im Harze), 3,75 Farbstoff, 3,92 Extract, 0,62 Lacksäure, 2,08 Flügeldeckenreste, 1,04 Salze, 4,58 Schmutz und Verlust. Nach Unverdorben beträgt der Lackstoff 3 p. C., Fett und Wachs circa 2 p. C. — Der Schellack enthält nach Hatchett 90,5 Harz, 0,5 Farbstoff, 4,0 Wachs, 1,8 Pflanzenleim, 1,8 Verlust. Man versteht hierbei, abgesehen von den durch Wasser und verdünnte kohlens. Alkalien ausziehbaren Farb- und Extractivstoffen, unter Lackstoff den in kochendem Alkohol unlöslichen Antheil — unter Wachs das in erwärmten Alkalien Unlösliche. Ehe wir jedoch zu Beschreibung der einzelnen Bestandtheile übergehen ist das Verhalten des Lacks als Ganzes vorher zu beschreiben. Der Stocklack ist gelblichroth, rothbraun, glänzend, durchscheinend, hart, zerbrechlich, innen porös und von feinen Löchern durchbohrt; bildet 1—2 Linien starke Ueberzug auf den Aestchen, ist geruchlos, von schwach bitterlichen Geschmack, riecht auf glühenden Kohlen nur im Anfange angenehm, später hornartig; verbrennt mit Flamme, erweicht beim Kauen im Munde, schmilzt leicht. Wasser zieht im Kochen rothen Farbstoff aus, noch vollständiger thun dies verdünnte kohlensaure Alkalien *). Kalter Alkohol löst Stocklack auf mit Hinterlassung eines kleinen Theils der Harze, des Lackstoffs und des Wachses; kochender Alkohol lässt nur den Lackstoff nebst den vorhandenen Unreinigkeiten zurück; Aetzkali löst alles bis auf die wachsartige Substanz. — Der Körnerlack bildet rothbräunliche, gelbbräunliche Körner ohne Aestchen von ähnlichen Eigenschaften, nur dass er weit weniger Farbstoff enthält. — Der Schellack wird durch Schmelzen mit oder ohne Wasser, Seihen durch Tücher und Pressen in dünne Tafeln dargestellt; er bildet daher dünne, braune oder braungelbe, durchsichtige Blätter, welche noch sehr wenig Farbstoff und in Folge der Veränderung durchs Schmelzen keinen Lackstoff mehr enthalten, daher in Alkohol fast vollständig löslich sind, an Wasser wenig mehr abgeben. In den alkoholischen Lösungen der Alkalien löst sich Schellack am leichtesten auf. — In ätherischen und fetten Oelen löst sich Gummilack sehr wenig, in Aether

*) Durch Fällung dieser letzten Auszüge mit Alaun erhält man die als *lac-lac* und *lac-dye* bekannten Farben. Anm. d. Uebers.

nur unvollständig. — Einen dem Schellack sehr ähnlichen und nur aus Harz und etwas Farbstoff bestehenden Lack erhält man durch Auflösen des mit verdünntem kohlensauren Natron ausgezogenen Körnerlack in kaltem Weingeist, Filtriren der Lösung, Ausfällen des Harzes mit Wasser und Schmelzen. Dasselbe bildet dann eine braune, durchscheinende, harte, spröde, unter animalischem Geruch schmelzbare, in Alkohol ohne Rückstand lösliche Masse von 1,139 spec. Gew. Von dieser gelten die folgenden, im Wesentlichen auch am gewöhnlichen Schellack vorhandenen Eigenschaften. Dieses Lackharz löst sich in kaltem Alkohol nur schwer vollständig, in Aether und Oelen unvollständig auf, wird von concentrirten Säuren wie gewöhnlich verändert, von verdünnter Salz- und Essigsäure aufgelöst. In Aetzkali löst es sich wegen des noch zurückgehaltenen Farbstoffs mit dunkelrother Farbe; die Lösung schmeckt bitter und balsamisch und giebt beim Abdampfen eine in Wasser und Alkohol lösliche rothbraune, durchsichtige Masse. Sie wird von Alkaliüberschuss nicht gefällt, giebt aber mit Salmiaklösung einen nach dem Auswaschen in vielem Wasser löslichen Niederschlag von neutralen Ammoniakverbindung. Säuren fällen aus der alkalischen Lösung ein gefärbtes Harz, welches sich auch nachher durch Chlor unvollständig entfärben lässt; dagegen fällt das Harz farblos nieder, wenn man die gesättigte alkalische Lösung mit Chlorgas behandelt, also der Farbstoff im Moment des Freiwerdens zerstört; indessen gelingt die Bleichung auch, und zwar mit grösserer Ausbeute an gebleichtem Harze, wenn man das Harz durch eine Säure fällt und noch ehe es sich abgesetzt hat, mit Chlorgas behandelt. Das farblose Harz ist in kaltem Alkohol auflöslich mit Hinterlassung eines gallertartigen, farblosen, beim Trocknen braun werdenden Körpers, welcher sich in salzsaurem Alkohol nicht auflöst, aber durch Alkalien wieder in Lackharz übergeführt wird. Das durch Säuren gefällte Harz ist ein Hydrat. — In kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron schmilzt das Lackharz beim Kochen und am Ende entsteht eine Verbindung, welche sich nicht im kohlensauren Alkali, aber in Wasser auflöst. — In Ammoniak quillt das Lackharz zu einer in Wasser (mit Hinterlassung von etwas Wachs) löslichen Masse auf, deren Lösung beim Verdunsten ein dünner durchsichtiger Ueberzug hinterlässt. — Boraxlösung löst in der Wärme ebenfalls das Lackharz auf.

John unterschied in diesem Lackharze nur zwei verschiedene Harze; Unverdorben dagegen fünf. — Das Alphaharz erhält man durch Ausziehung des Lacks mit kochendem Alkohol von 76 p. C., Erkaltenlassen, Filtriren, Verdünnen mit Wasser, Abdampfen der Lösung, Ausziehen des Rückstandes mit Wasser und Fällen der wässerigen Lösung durch Phosphorsäure. Es ist braun, in Alkohol von 67 p. C., in Aether (nur z. Th.), in Aetzkali mit violetter Farbe löslich, durch essigsaures Kupfer, essigsaures Blei fällbar,

leicht schmelzbar; beträgt etwa 50 p. C. des Gummilacks. Die Lösung in Kali soll beim Kochen z. Th. in ölsaures und margarins. Kali (?) übergehen. — Das Betaharz (0,7 p. C.) erhält man durch Auflösung der bei der Darstellung des vorigen Harzes vom Wasser nicht Gelösten in Alkohol und Vermischung der Lösung mit 8 Vol. Aether, wodurch es niederfällt. Es ist nach Verdunstung des Aethers hart, in kaltem Alkohol von 75 p. C. löslich, aus dieser Lösung durch Wasser als Hydrat, und durch essigsaures Kupfer fällbar, in Aether unlöslich. Die alkoholische Lösung löst Magnesia auf. Die Kaliverbindung verhält sich wie die des Alphaharzes; wenn man sie nach längerem Kochen durch Säuren fällt, den Niederschlag in Kali löst, die Lösung durch Bleizucker fällt, den Niederschlag mit Alkohol kocht, durch Salzsäure aus der Lösung das Blei fällt und das Filtrat verdunstet, so erhält man einen Rückstand, aus welchem Steinöl Oel- und Margarinsäure auszieht. Letztere rühren wahrscheinlich von den Schildläusen her und werden nicht aus dem Harze gebildet, wie Unverdorben meint. — Das Gammaharz bleibt bei Darstellung des vorigen nebst Deltaharz aufgelöst. Verdunstet man die Lösung, löst den Rückstand in wenig Aether, setzt Steinöl zu und raucht ab, so scheidet sich das Harz (zusammen etwa 2 p. C.) ab und Fett bleibt im Steinöle. Man löst das Harz im wenig Kali, fällt die Lösung durch schwefelsaure Magnesia und digerirt den Niederschlag in Aetzkali. Dabei löst sich Deltaharzkali auf, während Gammaharzmagnesia als violettes Pulver ungelöst bleibt. Durch Salzsäure scheidet man die Harze ab. Man kann das Gammaharz auch unmittelbar aus der alkoholischen Lacktinctur durch Kochen mit kohlensaurer Magnesia ausfällen. Es ist dunkel, im durchfallenden Lichte röthlichbraun, in Alkohol und Aether löslich (bei 15° in 20 Th.) und aus diesen, namentlich den mit etwas Salzsäure versetzten Lösungen in orangegelben Nadeln krystallisirbar. Terpentinöl wirkt wenig, Steinöl gar nicht lösend; concentrirte Säuren wirken in der Kälte nur lösend, in der Wärme zersetzend. Die Kaliverbindung ist violet, bei Harzüberschuss braun, in Wasser löslich, durch Alkaliüberschuss nicht fällbar; in Aether unlöslich; ihre Lösung wird von Erden und Metallsalzen mit farbloser Basis violet, bei gefärbter Basis rothbraun gefällt; die Niederschläge werden mit Ausnahme der Magnesiaverbindung durch Aetzkali zersetzt. — Das Deltaharz bleibt weich, ist bei 100° ruhig schmelzbar, wahrscheinlich noch fetthaltig, in Alkohol, Aether, Kali und Ammoniak löslich, die Kalilösung wird durch Kaliüberschuss gefällt, die ammoniakalische durch Kochen zersetzt. — Das Epsilonharz scheidet sich aus der kochenden alkoholischen Lösung des Gummilacks von selbst ab. Es ist hart, porös, braun, wird in kochendem Wasser knetbar, schmilzt aber erst bei höherer Temperatur — beim Schmelzen geht es in ein eigentliches Harz über. Es ist in der Kälte in Alkohol, Aether und Oelen unlöslich; von Kali wird es gelöst, aber nach Unverdorben

unter Bildung von Margarin- und Oelsäure zersetzt. Eben so von alkoholhaltigem Ammoniak.

Der Lackstoff, wie er nach Behandlung des Gummilacks mit kochendem Alkohol zurückbleibt, muss durch Steinöl und Aether von Wachs befreit, durch Auflösung in salzsäuerhaltigem Alkohol, Verdunstung und Behandlung mit kochendem Aether und Alkohol gereinigt werden. Es ist dann braun, durchsichtig, brüchig, erst über 100° unter Aufblähen schmelzbar, in Alkohol, Aether, Essigsäure und Oelen nicht, in schwefelsäuer- und salzsäuerhaltigem Alkohol in der Wärme unverändert löslich. Von Alkalien wird er in Lackharze verwandelt, eben so bei Behandlung der säuerhaltigen Lösung mit kohlensauren Kalk. Er enthält keinen Stickstoff, mit Salpetersäure giebt er Oxalsäure. — John erhielt ihn durch Behandlung des Gummilacks erst mit kaltem Alkohol, dann mit Wasser und heissem Alkohol nicht ganz rein als gelbliche, in kochendem Wasser erweichende Masse. Der wachsartige Stoff, welcher am meisten bei Behandlung des Gummilacks mit Kali zurückbleibt, wird nur von kochendem Alkohol gelöst, ist leicht schmelzbar, bei Luftabschluss unverändert destillirbar; aber mit Alkalien nicht verbindbar *).

[2] Palmwachsharz. S. 418 ist bereits von dem Palmwachse die Rede gewesen. Das durch kalten Alkohol aus demselben ausziehbare Harz ist farblos, krystallinisch, schmilzt erst über 100° und wird dabei gelb und sehr spröde Es löst sich in Alkohol, Aether und Oelen und besteht nach

---

*) Der Gummilack hat keine medicinische Anwendung aber eine desto bedeutendere technische — ganz abgesehen von der Verwendung des im Stocklack enthaltenen, der thierischen Chemie angehören Farbstoffe. Schellack ist der Hauptbestandtheil der Harzkitte und schon für sich ein sehr guter Kitt für gebrannte Thonwaaren. Er wird ferner, in Verbindung mit Terpentin (oder bei schlechteren Sorten Fichtenharz) wohlriechenden Harzen und verschiednen geschlämmten animalischen Farbstoffen zu Bereitung des Siegellacks verwendet. Endlich giebt er, in Weingeist aufgelöst, sehr vorzügliche Firnisse. Dazu wendet man, wenn der Firniss farblos sein soll, gebleichten Schellack an. Durch Bleichen in dünnen Schichten an der Sonne und öfteres Umschmelzen in Wasser, so wie durch Behandlung der geistigen Lösung mit Kohle lässt sich der Schellack fast ganz entfärben; vorzüglicher, wenn auch mit Verlust verbunden ist jedoch die Bleichung der weingeistigen Lösung durch Chlorkali (unterchlorigsaures Kali) nach Field, oder die Anwendung eines auf die oben angegebene Art mit Chlor gebleichten Harze. Die ammoniakalische Lösung ist auch zum Ueberfirnissen anwendbar, aber nur wenn die Gegenstände nicht lange dem Wasser ausgesetzt werden sollen, da die hier den Ueberzug bildende Ammoniakverbindung etwas löslich ist.

Anm. des Uebers.

Boussingault aus 83,4 C, 11,5 H, 5,1 O = $C_{20}H_{30}O$. Die durch Auflösen des mit kaltem Alkohol erschöpften Palmwachses in kochendem Alkohol und Erkaltenlassen erhaltene krystallinische Masse, welche Bonastre *Ceroxylin* nannte, ist nach Boussingault ein Gemenge von dem S. 418 (durch Versehen ebenfalls unter dem Namen Ceroxylin) beschriebenen Wachse, welches ganz dem Bienenwachse gleich kommt und einem Unterharze. Letzteres, das eigentliche Ceroxylin, lässt sich vom Wachse dadurch trennen, dass es sich aus der alkoholischen Lösung langsamer ausscheidet. Es bildet feine, haarförmige Krystalle, welche den krystallinischen Harzen des Elemi und Anime ähnlich, aber weniger gut in Aether löslich sind. Sie bestehen nach Henry und Plisson mit 83,2 C, 10,1 H, 5,7 O, was der Zusammensetzung des Palmwachsharzes nach Boussingault fast gleich kommt.

3) Das Stopfwachs (*Propolis*) ist schwärzlich, an den Knoten durchscheinend, etwas weich, aber mit der Zeit hart werdend. Vauquelin fand darin 57 Harz, 14 Wachs, 14 Unreinigkeiten und 15 p. C. einer Säure, welche nach Cadet Gallussäure mit etwas Benzoësäure sein soll.]

b) Weichharze.

[Weichharze sind alle jene Substanzen, welche bei den allgemeinen Characteren der Harze, d. h. Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in Alkohol, Aether und Alkalien, Schmelzbarkeit und Zersetzbarkeit in der Hitze, keine feste Consistenz annehmen, immer mehr oder weniger weich, klebrig, selbst schmierig bleiben. Sie werden alle durch Ausziehung verschiedener Pflanzentheile mit Alkohol und Aether gewonnen; zum grossen Theil mögen sie allerdings nur Gemenge von ätherischem Oel und Harz, also den Balsamen verwandte Uebergangsstufen sein. — Doch müssen die Weichharze dieser Categorie jedenfalls an der Luft erhärten, wie selbst die ölreichsten Balsame allmählich thun. Wo diess nicht geschieht, ist also jedenfalls entweder die Beimengung einer den Austrocknen hindernden Substanz, namentlich fetten Oeles, anzuklagen oder ein besonderer Mittelzustand anzunehmen. — Man hat aus vielen Pflanzen solche Weichharze ausgezogen, sie sind aber noch wenig untersucht. Beim Jalapenharz, Copaivabalsam, Hedwigiabalsam u. s. w. ist schon einiger solchen weichen Harze Erwähnung geschehen. — Eine grosse Anzahl von Pflanzen liefern scharf und brennend schmeckende Weichharze, welche sich am besten durch Aether oder starken Alkohol ausziehen lassen, aber auch oft zum Theil in Gesellschaft anderer Stoffe mit in die wässerigen Auszüge übergehen. Dieselben sind den früher beschriebenen scharfen Extractivstoffen nahe verwandt. Wir erwähnen hier folgende:

1) Weichharz der *Angelica* — Angelicabalsam, schwarzbraun, syrupsdick, von angenehmem Geruch, in Alkohol, Aether, Oelen, Alkalien löslich.

2) Weichharz der *Arnica* — Arnicin, grünlich, von ranzigem, scharfbitterem Geschmacke.

3) Weichharz des spanischen Pfeffers — Capsicin, gelbroth bis rothbraun, dickflüssig, von unerträglich brennendem Geschmacke, wird am Lichte wachsartig; ist in Alkohol, Aether, Oelen, Essigsäure, Kali löslich, verbindet sich mit Baryt, giebt an Wasser seine Schärfe ab, ist vielleicht etwas flüchtig. — Ganz ähnliche, grünliche Weichharze, welche durch Destillation mit Wasser noch etwas ätherisches Oel abgeben, erhält man aus den alkoholischen Extracten des schwarzen und weissen Pfeffers, des Piments, des Ingbers, der Zittwerwurzel, ebenfalls brennende und aromatische Weichharze von derselben allgemeinen Eigenschaften geben die Pimpinellwurzel, die Wurzel von *Anthemis pyrethrum*, die Angusturarinde und Kopalkorinde. Mehr rein scharf und kratzend — ohne Arom — sind die Weichharze der Meerzwiebel, des Seidelbastes, des *Arum Dracunculus*, der *Hura crepitans*, der Helleborusarten u. s. w. Sie können alle nicht auf den Namen eigenthümlicher Stoffe Anspruch machen und werden daher besser bei den entsprechenden Pflanzen in der letzten Abtheilung abgehandelt; dasselbe gilt von den Harzen der Süssholzwurzel, Veilchenwurzel, Klatschrose u. s. w. Hier bedarf nur noch der besondern Erwähnung:

4) Das Harz und Fett des Opiums. Wenn man Opium nach Behandlung mit Wasser durch Aether auszieht, so löst dieser neben Narcotin und Caoutchouc auch eine gelbbraune durchsichtige Substanz auf, welche nach einigen Weichharz ist; Pelletier fand jedoch in dem ätherischen Extracte kein Harz, sondern einem Aetzkali und kochendem Alkohol lösliche, feste fette Säure (?), welche aus 72,4 C, 11,8 H, 15,8 O bestand. Dagegen erhielt er durch Behandlung des durch Aether erschöpften Opiums mit Alkohol ein braunes, unvollkommen schmelzbares, geruch- und geschmackloses, in Aether unlösliches, in Alkalien leicht lösliches Harz, welches 59,8 C, 6,8 H, 4,8 N, 28,6 O enthielt. — Durch Ausziehung des mit Wasser erschöpften Opiums mittels kochendem Alkohol, Abdampfen, Ausziehen des Rückstands mit Salzsäure (nach Biltz mit Essigsäure) erhält man nach Braconnot und Biltz ein rothbraunes, weiches, schwach schmeckendes und riechendes, brennbares, in Alkohol, Oelen und Alkalien lösliches Harz, welches offenbar noch Fett enthält, wie auch Braconnots Beobachtung, dass dasselbe durch Salpetersäure neben Oxalsäure und Pikrinsalpetersäure ein talgartiges gelbes Fett gebe, beweist]

i) Vogelleim (*Viscus*, *Glu*, *Bird-Lime*, *Viscin*).

[Die klebrigen Ueberzüge, mit welchen die Zweige der *Robinia viscosa*, der *Lychnis viscaria*, *Saxifraga tridactylites* u. s. w., die Involucra der

Atractylis gummifera überzogen sind, und welcher mit jenen Stoffen, die man aus den Beeren des *Viscum album*, der mittlern Rinde des *Ilex aquifolium*, der Wurzel von *Gentiana lutea* und dem Milchsafte der noch grünen Zweige von *Ficus elastica* ausziehen kann, sehr übereinkommen, sind offenbar Gemenge von Fett oder Wachs mit einer zähen, zwischen Harz und Caoutchouc gewissermassen die Mitte bildenden Substanz, welche man im reinen Zustande — in dem sie vielleicht noch nicht bekannt ist — Viscin nennt. Die Beobachtung von Clamor Marquart, dass der Milchsaft der *Ficus elastica*, welcher aus ältern Zweigen Caoutchouc enthält, aus jungen nur Viscin liefert, ist für die Aufklärung dieses Verhältnisses wichtig. Man könnte also den Vogelleim eben so gut in die folgende Abtheilung stellen. Da die Beobachtungen noch ziemlich vereinzelt sind, müssen wir sie noch den einzelnen Pflanzen, welche Vogelleim liefern, hier aufzählen.

1) Vogelleim von *Viscum album*. Nicht allein die frischen Beeren, sondern auch alle grünen Theile des *Viscum album* geben, wenn man den Saft auspresst und längere Zeit mit Wasser knetet, eine grünlichweisse, elastische, sehr zähe und klebrige Masse, welche bereits von Gren, Tielebein, John und Funke als Mistelweichharz bezeichnet wurde. Nach Tielebein ist dieses sogenannte Weichharz mit Flamme brennbar, in Wasser gar nicht, auch in 80 Th. heissen Alkohol, in ätherischen Oelen, in Kali und zum Theil auch in Ammoniak löslich, von conc. Salpeter- und Schwefelsäure wird es zersetzt. Indessen zeigte Henry, dass dieses Weichharz ein Gemenge sei und namentlich viel Wachs enthalte. Aus den getrockneten Beeren der Mistel zieht nämlich Aether Wachs (von Chlorophyll gefärbt) und später ein zuletzt ganz reines (?) Viscin aus, welches nun farblos erscheint. Es ist in Aether, Salpeteräther, ätherischen Oelen, ätzenden Alkalien löslich; in Essigäther und Alkohol gar nicht, wenn es von Wachs oder Chlorophyll ganz frei ist; mit Salpetersäure giebt es Oxalsäure und ein festes Fett. Nach der Behandlung mit Aether geben die Beeren noch durch Alkohol Extractivstoff und durch Wasser Gummi und Schleim, welcher letztere offenbar auch in dem rohen Vogelleime anwesend ist. — Macaire hat später zu zeigen versucht, dass die frische Mistelrinde und die frischen Mistelbeeren nur sehr wenig Viscin, sondern fast nur Gummi und Schleim enthalten, während doch der daraus bereitete käufliche Vogelleim aus sehr viel Viscin, Wachs, Schleim und freier Essigsäure bestehe. Es scheint also, als ob das Viscin sich durch das Trocknen und Einwirkung der Hitze bilde; namentlich aber durch eine Art der Gährung; wenn man nämlich, wie zu Bereitung des Vogelleims zu geschehen pflegt, die nur wenig Viscin haltende Mistelrinde mit Wasser kocht und dann in die Erde vergräbt, so verwandelt sich innerhalb mehrer Wochen das ganze Gummi in Viscin. Auch durch Gährung an der Luft soll sich der Viscingehalt vermehren. — Der durch 5—6stündiges Kochen der Mistelbeeren

mit Wasser, bis sich ein klebriges Coagulum bildet, welches man dann sorgfältig auswäscht, bereitete Vogelleim enthält natürlich ausser Viscin, Wachs und Schleim noch häutige und andere Reste der Beeren.

2) Vogelleim von *Ilex aquifolium*. Aus der innern Rinde der Stechpalme wird gegenwärtig in England und Frankreich (zu *Nogent le Retrou* und *Commerci*) der meiste Vogelleim bereitet. Stets benutzt man dabei die Gährung, indem man die zerschnittne, einige Stunden mit Wasser gekochte Rinde entweder unter der Erde (nach Geoffroy in England) oder in thönernen Gefässe über der Erde (nach Bouillon-Lagrange in Frankreich) im feuchten Zustande 14 Tage bis 3 Wochen liegen lässt und nach dieser Zeit die entstandene schleimige Masse mit Wasser gehörig auswäscht. Auch hier scheint also das Viscin nach Macaire erst gebildet zu werden. Bouillon-Lagrange fand den so bereiteten Vogelleim folgendermassen beschaffen: Grünlich, sehr klebrig und zähe, von leinölähnlichem Geruche und, wegen freier Essigsäure, sauerm Geschmacke und gleicher Reaction. Wird in dünnen Schichten an der Luft braun und brüchig, schmilzt in der Hitze unter Aufblähen und Fettgeruch, giebt bei trockner Destillation namentlich saure Produkte und hinterlässt beim Verbrennen viel mineralische Asche. In kochendem Wasser wird er, indem Essigsäure in Auflösung geht, etwas flüssiger. Kochender Alkohol von 0,817 löst ihn auf; beim Erkalten fällt Wachs nieder, das saure, bitter schmeckende Filtrat wird von Wasser harzig gefällt. Aether giebt leicht eine grüne, durch Wasser fällbare Lösung, auch Terpentinöl. Chlor verwandelt den Vogelleim in eine harte, weisse, pulverisirbare, in Wasser nicht unlösliche, nicht schmelzbare Masse; concentrirte Mineralsäuren wirken zersetzend, verdünnte Säuren und Essigsäure erweichend und zum Theil auflösend. Die essigsaure Lösung ist gelb, geschmacklos, durch kohlensaures Kali nicht fällbar und hinterlässt beim Verdampfen ein gelbes Harz. Aetzkalilauge giebt mit Vogelleim ein weissliches Magma, welches beim Abdampfen unter Ammoniakentwickelung braun wird, übrigens sich in Wasser und Alkohol auflöst.

3) Vogelleim von *Atractylis gummifera*. Aus dem Involucrum dieser sicilianischen Pflanze schwitzen rundliche, halbdurchsichtige, schwachröthliche, halb elastische, geruch- und geschmacklose Massen aus, welche nach Macaire reines Viscin sind. Dasselbe ist in der Wärme unter Aufblähen schmelzbar, in stärkerer Hitze mit Rauch und Flamme brennbar, stickstofffrei, leichter als Wasser. In Wasser löst es sich gar nicht, bindet aber etwas davon; in kochendem Wasser wird es klebrig und fadenziehend. Alkohol löst selbst im Sieden nur wenig davon, dagegen bewirken warmer Aether und warmes Terpentinöl vollständige Auflösungen; die letztere Lösung trocknet zu einem klebrigen, durchsichtigen Firniss ein. Fette Oele lösen nichts auf. Aetzkali giebt eine schwach braune Lösung. Salpeter- und Schwefel-

säure wirken ähnlich, wie auf Harz. Dieses Viscin enthält nach MACAIRE 75,6 C, 9,2 H, 15,2 O.

[4) Vogelleim der *Gentiana lutea* wird nach HENRY und LECONTE erhalten, wenn man die Wurzel mit Aether extrahirt und durch Alkohol von 40° B aus dem Extracte das Gentisin und Oel (früher zusammen für Weichharz gehalten) entfernt. Ist grünlich, gelblich oder röthlich, weich, sehr zähe, im reinen Zustande ohne Geruch und Geschmack, leicht schmelzbar, mit Flamme brennbar, ohne ammoniakalische Produkte zersetzbar. Löst sich nach HENRY nicht in Alkalien; nicht in Wasser und kaltem Alkohol, gut in Terpentinöl und Aether. Kochender Alkohol zieht nach LECOMTE allmählig ein bei 62° schmelzbares Wachs und ein grünliches, in Alkohol von 30° B unlösliches, geschmackloses, an der Luft dick werdendes Oel aus und hinterlässt einen braunen, in Alkohol ganz unlöslichen, sehr elastischen, kaum klebrigen, bei 120° schmelzbaren, unter caoutchoucähnlichem Geruche verbrennlichen Rückstand.

5) Vogelleim der *Robinia viscosa*. VAUQUELIN löste den klebrigen Ueberzug der jungen Zweige dieses Baumes in Aether auf. Durch Verdampfung erhielt er eine dunkelgrüne, sehr klebrige, an der Luft nicht trocknende, geruch- und geschmacklose, schmelzbare, mit Flamme brennbare, in Aether und Oelen gut, in kochendem Alkohol wenig, in kaltem Alkohol und Alkalien gar nicht lösliche Masse. — Vielleicht kämen die Ueberzüge von *Lychnis viscaria*, *Saxifraga tridactylites* u. s. w. damit überein.

6) Viscin aus *Ficus elastica*. CLAMOR MARQUART und NEES v. ESENBECK fanden, dass der Milchsaft aus den jungen Zweigen von *Ficus elastica* sich vom Milchsafte aus dem Stamme derselben Pflanze dadurch unterschied, dass letzterer Caoutchouc, ersterer aber Viscin enthielt. Daher war letzterer in Aether fast vollständig löslich und gab bei Behandlung mit Kalilauge einen dem Caoutchouc ähnlichen, aber in Aether nicht blos quellenden, sondern sich wirklich auflösenden Rückstand. Das Viscin erhielten jene Herren übrigens durch Erschöpfung des Milchsafts mit Alkohol und Wasser und nachherige Ausziehung durch Aether; es war weiss, Fäden ziehend, in Alkohol und Alkalien unlöslich. In den älteren Theile der Pflanze wird es offenbar in Caoutchouc übergeführt, doch sollen viele Ficusarten Viscin enthalten, ohne dass es jemals in Caoutchouc übergeht. Das von OHLENSCHLAGER in *Euphorbia helioscopia* gefundene „caoutchoucähnliche Harz" ist wahrscheinlich auch Viscin *).]

*) Die Anwendung des Vogelleims ist bekannt. Hier werde nur bemerkt, dass man den auf die angegebene Art aus den Mistelbeeren oder der Stechpalmenrinde dargestellten Vogelleim oft noch mit Pech oder Terpentin zusammenschmilzt, so wie dass auch aus Leinöl, welches man siedet und anbrennt, bis es klebrig wird, ein Vogelleim dargestellt wird,

Capitel VI.

Caoutchouc (Kautschuk, Federharz; *Gummi elasticum, Resina elastica; gomme elastique; indian rubber).*

[Dieser Körper unterscheidet sich von den Harzen, mit denen er, was das Verhalten in der Hitze anlangt, so ziemlich übereinkommt, dadurch, dass er auch im ganz trocknen Zustande weich, biegsam und äusserst elastisch bleibt, und dass er von Alkohol gar nicht gelöst wird, auch in Aether eigentlich nur aufquillt und sich zertheilt, während er von Terpentinöl und verschiedenen Brandölen leicht aufgelöst wird. Er findet sich in der Natur, wie es scheint nicht gerade sehr selten, stets in Milchsäften aufgelöst und zwar zeichnen sich namentlich die Familien der Urticeen und Euphorbiaceen in dieser Beziehung aus. In vielen dieser Säfte, namentlich den einheimischen, bildet jedoch das Caoutchouc einen mehr untergeordneten Bestandtheil; nur in wenigen ist es so vorherrschend, dass sich dieselben zu Darstellung des käuflichen Federharzes eignen. Zu diesen letzteren gehört vor allen der Saft der *Hevea guianensis Aubl.* (*H. Caoutchouc, Siphonia cahuchu, Jatropha elastica*), welche das meiste käufliche Federharz zu liefern scheint. Doch sollen sich zur Gewinnung auch noch eignen *Commiphora madagascariensis, Castilloa elastica, Urceola elastica* (*Vahea e., Tabernaemontana e.*) *Cecropia peltata, Excoecaria agallocha, Hippomane mancinella* (*biglandulosa*), *Lobelia caoutchouc, Hura crepitans, Sapium aucuparium* und mehrere milchsaftreiche Ficusarten, namentlich *Ficus elastica.* Unter die Pflanzen, deren Saft Caoutchouc in geringerer Menge und wahrscheinlich auch in etwas abweichender Qualität enthält, gehören ausser mehren Ficusarten eine grosse Anzahl von Euphorbien, *Cichorium Intybus*, Arten von *Sonchus, Lactuca* (Thridacium), *Papaver somniferum* (Opium), *Asclepias syriaca, Cactus ficus indica*, auch in *Opopanax* und *Upas Antiar* will man Caoutchouc gefunden haben. Wenn es nun wahrscheinlich ist, dass vom Caoutchouc ebenfalls verschiedene in einander und wieder zu den Harzen übergehende Abänderungen existiren, wozu man das beim Vogelleim über die Bildung des Caoutchouc aus dem Viscin Gesagte vergleichen mag, so ist es nöthig, vor allen das eigentliche Federharz — welches in den meisten Fällen von *Hevea guianensis* kommt, wie bekannt erst vor circa 100 Jahren nach Europa kam und der eigentliche Repräsentant des Caoutchoucs ist — abzuhandeln.]

1) Westindisches Caoutchouc. [Das käufliche Caoutchouc ist der eingetrocknete Milchsaft der erwähnten Pflanze, enthält also alle Be-

---

der aus künstlich verharztem Leinöl besteht. Auch eine Mischung von Tischleim und Chlorzink wird als Vogelleim benutzt.

Anm. des Uebers.

standtheile desselben und ist nicht reines Federharz. Es kommt theils in Flaschen zu uns, welche durch lagenweisses Eintrocknen des Safts über thönerne Formen mit Hülfe eines sehr rauchenden, daher die Lagen schwärzenden Feuers gebildet werden (Flaschencaoutchouc), theils in platten, dicken, weissen, gelben bis braunen Stücken, welche durch Eintrocknen des Safts ohne Hülfe des Feuers und ohne Formen entstehen (Caoutchoucspeck). Aus dieser Bildungsart erklärt es sich leicht, dass das Speckgummi sich, abgesehen von den Rauchbestandtheilen, nur durch einen Wassergehalt von dem Flaschencaoutchouc unterscheidet; in der That verlor in Himly's Versuchen reines weisses Speckcaoutchouc durch Behandlung mit Chlorcalcium in einer verschlossenen Röhre 13,8 p. C. Wasser und wurde dabei durchscheinend und dunkel wie die reinste Sorte des Flaschencaoutchouc; im Wasser nahm es dann den verlornen Wassergehalt wieder auf und wurde weiss und trübe. Umgekehrt wird nach Himly Flaschencaoutchouc in Wasser unter Aufnahme von 13,8 p. C. Wasser weiss und undurchsichtig.] Diese käuflichen Caoutchoucarten enthalten 70—75 p. C. reines Caoutchuc und übrigens die gleich zu erwähnenden andern Bestandtheile. Neuerdings kommt zwar auch der frische Milchsaft in Flaschen in den Handel und wird auch bereits angewendet. Wir besitzen jedoch eine einzige gute Untersuchung von Faraday über denselben. Thomson fand, so oft er solchen Saft untersuchen wollte, stets, dass auf der Reise sich der ganze Caoutchoucgehalt ausgeschieden und an die Wände der Flaschen angelegt hatte und dass die übrige Flüssigkeit keine Spur Caoutchouc mehr enthielt. Diess scheint jedoch an einer nicht vollständigen Anfüllung und unvollkommenen Verschliessung der Flaschen gelegen zu haben, da der gut erhaltene Milchsaft jetzt nicht so ganz selten sein soll. Faraday fand einen solchen Milchsaft blassgelb, dicklich, von säuerlichem, halbfauligem Geruche (von zersetztem Eiweiss) und einem spec. Gew. = 1,01174. An der Oberfläche hatte sich eine unbedeutende Haut von Caoutchouc abgesetzt. In dünnen Schichten trocknet dieser Saft zu einem zähen braungelben Ueberzuge ein, wobei er 55 p. C. an Gewicht verliert. Bei ruhigem Stehen trennt er sich allmählig in eine obere rahmartige und eine untere, klare und braungelbe Schicht. Wasserzusatz verändert den Saft nicht, verhindert aber auch nicht diese Trennung in Schichten oder eine der folgenden Erscheinungen. Durch Erhitzung bildet sich in dem Safte ein aus Pflanzeneiweiss und Caoutchouc bestehendes Coagulum; eben so durch Alkohol *). Alkalien bewirkten keine Coagulation (was jedoch Boussingault vom Ammoniak bei einem mexikanischen Safte beobachtet haben will), aber Entwickelung üblen Ge-

*) Ure konnte neuerdings in milchigem Caoutchoucsafte keine Coagulation durch Alkohol bemerken, zweifelt daher an einem Eiweissgehalte. Anm. des Uebers.

ruches. Schüttelt man den Milchsaft mit gleichen Theilen Wasser und Terpentinöl, und lässt dann ruhig stehen, so bilden sich drei Schichten, die unterste fast reines Wasser, die oberste Terpentinöl mit wenig Federharz, die mittelste eine zähe, klebrige Verbindung von viel Caoutchouc mit wenig Oel. — Der untersuchte Milchsaft enthielt nach FARADAY 31,7 Caoutchouc, 1,9 Eiweiss, 7,13 stickstoffhaltigen Extractivstoff, 2,9 in Wasser, aber nicht in Alkohol lösliche Substanz, 56,37 Wasser. Aus diesem Milchsafte kann man nun nach FARADAY reines Caoutchouc auf folgende Art erhalten: Man vermischt den Saft mit seinem 4fachen Vol. Wasser, lässt 24 St. absetzen, zapft dann durch eine am Boden des Gefässes befindliche Oeffnung die unterste Schicht ab, verdünnt den Rest mit mehr Wasser, lässt wieder absetzen und so fort bis das Wasser unten rein abfliesst. Man hat nun ein rahmartiges Gemenge von reinem Caoutchouc und Wasser, welches sich an der Luft sehr lange hält und nur eine dünne Haut bildet. Dieser Rahm giebt durch Schütteln mit Olivenöl eine perlglänzende, klebrige, wasserhaltige Masse, welche durch Verdunstung des Wassers in eine Auflösung des Caoutchouc in Oel übergeht, die durch Schütteln mit Wasser wieder in den vorigen Zustand zurückgehet. Durch Verdunstung oder Entziehung des Wassers mittels Fliesspapier, Gyps, Ziegelsteine u. dergl. wird der Rahm zu einer weissen, elastischen, am Ende durchsichtigen Haut, der durch Pressen das Wasser vollends entzogen werden kann. Das einmal getrocknete Caoutchouc kann nicht wieder in Wasser aufgeschlämmt werden. Dieses reine trockne Caoutchouc hat folgende Eigenschaften: Es ist nur in grössern Massen gelblich gefärbt, hat ein spec. Gew. = 0,925, ist bedeutend elastisch, schwach klebrig, leitet die Elektricität nicht; beim Ausdehnen wird es vorübergehend undurchsichtig, schmeckt und riecht nicht. In der Hitze zersetzt es sich, ohne Ammoniak oder ein sauerstoffhaltiges Produkt zu liefern und hinterlässt nur wenig Kohle. Reines Caoutchouc ist unlöslich in Wasser, wird aber bei längerem Kochen damit weich und quillt auf, löst sich dann auch leichter in Aether und ätherischen Oelen. Alkohol wirkt durchaus nicht lösbar, auch nicht Aetzkali, welches selbst im Kochen nicht einmal Erweichung herbeiführt. — Reines Caoutchouc enthält nach FARADAY nur 87,2 C und 12,8 H, was am besten der Formel C_4H_7 (nach F. C_3H_5) entspricht.

Das gewöhnliche Federharz, welcher eine Mischung dieses reinen Caoutchoucs mit circa 25 p. C. Eiweiss, Wachs u. s. w. ist, giebt demgemäss in der Hitze auch etwas Ammoniak und hinterlässt mehr Kohle. Das Hauptprodukt der trocknen Destillation ist ein eigenthümliches leichtes Brandöl, wahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Stoffe, aber von sehr einfacher, sauerstofffreier Elementarzusammensetzung; dieses Caoutchoucöl wird unter den Produkten der trocknen Destillation näher beschrieben werden. An der Luft brennt das Federharz mit Flamme, wobei es schmilzt und tropft und einen eigenthümlichen Geruch

verbreitet. Es schmilzt bei 120°; die Zersetzung beginnt erst weit höher. Das geschmolzene Caoutchouc bleibt jedoch klebrig und schmierig und wird nur in sehr dünnen Schichten allmählig hart. HANCOCK will jedoch Caoutchouc ohne Einbusse der Elasticität im Grossen geschmolzen und in Tafeln gegossen haben. Es hat ein spec. Gew. = 0,9335. An der Luft verändert sich Caoutchouc nicht. Es ist bekanntlich vollkommen elastisch und ausserordentlich dehnbar, besonders, wenn es durch kochendes Wasser oder Dämpfe erweicht wird. In der Kälte wird es härter und verliert seine Elasticität, ohne jedoch spröde zu werden. Durch lange Ruhe bei gewöhnlicher Temperatur, künstliche Erweichung und Ausdehnung, so wie durch Auflösung in Oelen und Wiederverdampfung geht die Elasticität ebenfalls verloren, kehrt aber zurück, wenn man mit einem heissen Eisen darüber fährt *). Caoutchouc ist ziemlich klebrig und namentlich haften gegenseitig frisch geschnittene Caoutchoucflächen mit solcher Kraft zusammen, als wäre die Continuität gar nicht unterbrochen. Gegen Wasser verhält es sich wie oben erwähnt; in Alkohol ist es vollkommen unlöslich; in ganz alkoholfreiem Aether soll sich Caoutchouc leicht und vollständig mit Hinterlassung der Verunreinigungen auflösen und beim Verdunsten mit seinen frühern Eigenschaften, nur etwas klebriger, zurückbleiben. In Steinöl quillt es sehr auf, löst sich aber nach SAUSSURE nur zum Theil. In fetten und ätherischen Oelen quillt das Caoutchouc auf und wird später gelöst. Nach ACHARD jedoch nicht in Nelkenöl, Zimmtöl, Leinöl und Mohnöl. Dabei soll es seine Elasticität verlieren, was aber neuerdings vom Cajeputöl, Lavendelöl und Sassafrasöl widerlegt und dahin berichtigt ist, dass Caoutchouc bei längeren Stehen mit unrectificirten Oelen eine weisse Masse und eine klare Lösung giebt, welche beim Verdunsten einen nicht elastischen Ueberzug hinterlässt. Klebrig bleibt der Ueberzug, welchen eine ölige Caoutchouclösung hinterlässt, allemal. Schwefelkohlenstoff soll nach LAMPADIUS mit Caoutchouc eine milchige Flüssigkeit bilden. Sehr gut lösend wirken Steinkohlentheeröl und andre Brandöle im rectificirten Zustande, mit Ausnahme des dippelschen Oeles. Nach LUEDERSDORFF bilden alle genannten Flüssigkeiten keine wahren Lösungen, sondern nur fein zertheilte Mischungen, was man dahin gestellt sein lassen kann; die unrectificirten Oele, sind wegen ihres Harzgehaltes technisch als Lösungsmittel nicht brauchbar, aber selbst die rectificirten geben Lösungen,

*) GOUGH hat beobachtet, dass sich die Temperatur eines erwärmten Caoutchoucstreifens bei seiner gewaltsamen Ausdehnung erhöhe, bei der Erschlaffung wieder sinke. Dehnt man einen warmen Caoutchoucstreifen aus und taucht ihn in kaltes Wassers, so zieht er sich nicht zusammen, bringt man ihn aber dann in warmes, so beginnt alsbald die Zusammenziehung. Thomson.

aus denen durch Verdampfung das Caoutchouc in einer an Luft und Licht bald weich und klebrig, zuletzt spröde und brüchig werdenden Form (offenbar mit Harz vermischt) zurückbleibt. Ein Zusatz von Schwefel zu der Auflösung soll diesen Uebelstand beseitigen. — Das vollkommenste Lösungsmittel ist das durch trockne Destillation des Caoutchoucs selbst gewonnene Brandöl. — In Kali soll sich Caoutchouc nach Faraday gar nicht lösen, nach Thomson und andern dagegen schmierig werden und am Ende wirklich in Auflösung gehen. Dasselbe gilt vom Ammoniak. Sievier hat neuerdings die Auflöslichkeit des Caoutchouc in Ammoniak technisch benutzt, indem er fand, dass durch vorsichtiges Abdestilliren des Ammoniaks das Caoutchouc auf ähnliche Weise rahmartig in Wasser suspendirt zurückbleibt, wie nach Faraday's Darstellungsweise aus dem Milchsafte. — Kein Gas greift Caoutchouc an (dass es von den Dämpfen seiner Lösungsmittel *erweicht* wird, versteht sich). Verdünnte Säuren wirken gar nicht ein, auch conc. Säuren nur in der Wärme und zwar wirken Schwefel- und Salpetersäure dabei ganz ähnlich, wie auf Harze *).

[2) Caoutchouc von *Ficus elastica* **). Nach Nees v. Esenbeck und Marquart trocknet der Milchsaft aus dem Stamme dieser Feigenart sehr schnell zu einer elastischen Masse ein. Der ganz frische Saft bildet mit Aether eine sich unter Absatz von Gummi u. s. w. allmählich klärende Mischung, aus deren klarem Theil durch Verdampfung das Caoutchouc in weissen Filamenten erhalten wird, aus denen jedoch Alkohol noch etwas Weichharz und eine weisse, wachsähnliche, in Schwefelsäure und Ammoniak nicht lösliche Substanz auszieht. In Aether löst sich dieses Feigencaoutchouc nur wenig, von Schwefelsäure wird es erst nach mehrern Tagen gefärbt, von Aetzkali gar nicht verändert.

3) Caoutchouc von *Ficus carica*. Nach Bizio ist dasselbe nicht elastisch und trocknet in der Wärme zu einer spröden Masse aus, welche leichter als Wasser und ein wenig in kochendem Alkohol löslich ist. Dasselbe gilt

4) von dem Caoutchouc aus Upas Anthiar (*Anthiaris toxicaria*), wie es Pelletier beschrieb; letzteres ist nach Mulder nur ein durch Eiweiss

*) Eine Wirkung auf den Organismus hat Caoutchouc nicht; es wird daher auch nicht medicinisch angewendet; dagegen sichern ihm seine Eigenschaften der vollkommenen Elasticität und Dehnbarkeit, der Undurchdringlichkeit von Wasser, der Unangreifbarkeit von Gasen u. s. w. eine Menge von technischen und praktisch chemischen Anwendungen, welche wir um so weniger hier alle aufzählen können, als sie sämmtlich ohne weitere Erklärung aus den angeführten Eigenschaften des Caoutchoucs verstanden werden können. Anm. des Uebers.

**) Soll nach Ure jetzt auch von Java und Assam aus in den Handel kommen. Anm. des Uebers.

und Gummi verunreinigtes, in Weingeist sehr schwerlösliches Harz. Daher kommt es, dass es nur in heissem Wasser weich und elastisch und beim Austrocknen wieder zerreiblich wird.

5) Das Caoutchouc der Euphorbien, welches sich, wie die andern Arten, durch Erschöpfung des Milchsafts mit Weingeist und Wasser darstellen lässt, ist nach Carradori und John weiss, gelblich, durchscheinend, weniger elastisch und leichter schmelzbar, als ächtes Caoutchouc, zum Theil etwas in Wasser löslich (?), in Ammoniak nur erweichend, übrigens von denselben Eigenschaften, wie das indische.

6) Das Caoutchouc aus dem Opium, scheint etwas leichtlöslicher, als das käufliche zu sein, stimmt aber sonst ganz damit überein, auch in der Zusammensetzung, welche Pelletier 87,2 C und 12,8 H fand.]

Capitel VII.

Pectin und Pflanzenschleim (*mucilago, gelatina vegetabilis*; Pflanzengallerte; *mucilage, gélée végetale, grossuline, pectine; species of gum: pectin, bassorin, cerasin, calendulin* Thomson; unlösliche Arten des Gummi: Bassorin, Pectin, Calendulin, Gmelin).

[Unter Pflanzenschleim versteht man im Allgemeinen eine in feuchtem Zustande gallertartige, im trocknen gelbliche, harte und durchscheinende, geruch- und geschmacklose, an sich stickstofffreie Substanz, welche sich in kaltem Wasser nicht auflöst, sondern nur darin aufquillt und sich am Ende so fein zertheilt, dass die gehörig verdünnte Mischung fadenziehend durchs Filter läuft. Durch Behandlung mit Salpetersäure giebt Pflanzenschleim Schleimsäure und Oxalsäure. Es ist im Allgemeinen leicht durch Maceration der betreffenden Pflanzentheile in kaltem Wasser, wobei er sich im Wasser zertheilt, darstellbar. Von etwa gleichzeitig vorkommendem Gummi lässt er sich dann trennen, wenn man die Flüssigkeit mit Kreide versetzt, zum Trocknen abdampft und den Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, wobei sich Gummi auflöst. Da indessen der Schleim sehr leicht zersetzbar ist, kann man ihn in den heissen Sommermonaten nicht ohne grossen Verlust darstellen. Der Pflanzenschleim ist zuerst von Vauquelin vom Gummi unterschieden worden; man ist aber noch gegenwärtig nicht vollkommen über alle hieher zu rechnenden Substanzen einig und noch weniger über die Zusammensetzung des Pflanzenschleims und sein daraus abzuleitendes Verhältniss zu den folgenden Stoffen. Wir werden auch hier mit dem kurzen historischem Referate beginnen müssen.

1) **Pflanzenschleim im engern Sinne (Bassorin, Tragamthin, Cerasin, Prunin).** Dieser Stoff ist es, welcher den in kaltem Wasser unlöslichen gallertartigen Antheil des Kirschgummis, Pflaumengummis und des Traganths ausmacht, welcher die Bockshorn-, Quitten- und Flohsamen überzieht und den Decocten der Althäwurzel, der Salepwurzel, des Leinsamens, des Carragaheens und vieler andern Pflanzentheile ihre Schleimigkeit ertheilt. Er wurde zuerst von VAUQUELIN am Traganthgummi oder Bassoragummi nachgewiesen, daher Traganthin oder Bassorin. Alle angeführten Arten des Schleimes sind zwar ohne Zweifel völlig identisch, es wird aber der Kritik der Beobachtungen wegen nöthig sein, die einzelnen untersuchten Species zu sondern.

a) **Bassorin oder Traganthin** (*Adraganthe* GUIBOURTS). Das in hellgelben, undurchsichtigen, zähen, nicht pulverisirbaren, unregelmässigen, nadelförmigen Stücken in den Handel kommende Traganthgummi (von *Astragulus creticus* und *gummifer* *)), so wie die (in der Anmerkung näher zu charakterisirenden) sehr verwandten als Sassegummi (von *Acacia Sassa*, das *Opocalpasum* der Alten?) und Bassora- oder Basragummi (*Gummi Kuteera*, von Mesembryanthemum- oder Acacia-Arten), in den Handel gekommenen Droguen bestehen, wie schon früher GUIBOURT und neuerdings wieder MULDER bestimmt nachgewiesen haben, keineswegs aus Pflanzenschleim, Gummi und Wasser **), sondern nur aus Pflanzenschleim, Stärkmehl und zufälligen Spuren von Kleber und Eiweiss. Das Stärkmehl ist schon durch das Mikroskop erkennbar. Die irrthümliche Annahme von Gummi ist durch die einer Auflösung sehr nahe stehende grosse Vertheilbarkeit des Schleims im Wasser zuzuschreiben. — Das Bassorin stellt man dar durch wiederholtes Uebergiessen des Traganthgummis mit vielem Wasser und Abgiessen der schleimigen Flüssigkeit. Es hat die oben angegebenen allgemeinen Eigenschaften. Durch längeres Kochen mit Wasser soll es nach BUCHOLZ in wahres Gummi übergehen, dessen Lösung Zinnchlorür und salpetersaures Quecksilberoxydul nicht mehr fällt. Salzsäure löst das Bassorin leicht auf, eben so Alkalien, besonders in der Wärme. Ausser von den beiden erwähnten Salzen wird das in Wasser zertheilte Bassorin noch gefällt oder getrübt durch Alkohol, Galläpfelinfusion, Bleizucker, bas. essigsaures Blei, und Eisenchlorid, nicht aber durch Kieselfeuchtigkeit, Borax, schwefelsaures Eisenoxyd, Chlor und Jod. Durch längere Digestion von Bassorin mit salzsäurehaltigem Wasser erhielt

*) Oder nach neuen Untersuchungen vielmehr *Astr. verus Olivier*. Anm. des Uebers.

**) Wie GUERIN-VARRY, dessen Untersuchungen über Gummi und Schleim sich fast durchgängig als nicht richtig bewährt haben, behauptete. Anm. des Uebers.

Gaehlin (unter Zurücklassung von Stärkmehl) eine Lösung, welche Kalk enthielt, durch Alkohol aber einen gallertartigen, in Wasser löslichen Niederschlag lieferte. — Die Zusammensetzung des Bassorins ist sehr verschieden angegeben worden. Guerin-Varry fand 37,28 C, 6,85 H, 55,87 O = $C_9H_{22}O_{11}$. Hermann 40,5 C, 6,6 H, 52,9 O = $C_{10}H_{20}O_{10}$; Mulder endlich neuerdings im Mittel 44,9 C, 5,2 H, 49,9 O = $C_{12}H_{16}O_{10}$. Die Niederschläge, welche M. mit basisch essigsaurem Blei erhielt, hatten jedoch nicht stets dieselbe Zusammensetzung; der durch etwas Ammoniak und bas. essigsaures Blei erhaltene Niederschlag enthielt 60,4 p. C. Bleioxyd.

b) Cerasin; das im Sommer von selbst ausschwitzende Gummi der Kirsch- und Pflaumenbäume (*G. cerasorum*) zerfällt bei Behandlung mit kaltem Wasser in ungef. 52 p. C. auflösliches, wahres Gummi und 48 unlösliches Pflanzenschleim, welchen Guerin-Varry Cerasin nannte und dadurch für verschieden vom Bassorin hielt, dass er durch Kochen mit Wasser in auflösliches Gummi übergehe, durch Salpetersäure weniger Schleimsäure liefere und dieselbe elementare Zusammensetzung habe wie Gummi. Bei dem Misstrauen, welches die analytischen Resultate von G. in dieser Arbeit verdienen, scheint aber kein Grund zu Annahme einer wesentlichen Verschiedenheit vorhanden zu sein.

c) Leinsamenschleim, durch Behandlung der Leinsamen mit kaltem Wasser erhalten, verhält sich im Wesentlichen wie die vorigen; durch Kochen mit Wasser soll er erst fadenziehend werden und dann in eine schleimige, graugelbe, nach geriebenen Kartoffeln riechende Masse übergehn. Diese Erscheinungen rühren, so wie der von Guerin-Varry beobachtete Stickstoffgehalt, von anwesendem Kleber und Eiweiss her. — Eine bei 120° getrocknete Bleiverbindung enthielt nach Mulder 59,77 p. C. Bleioxyd. Guerin-Varry hielt auch den Leinsamenschleim für zusammengesetzt aus Gummi und Schleim; er fand ihn sauer reagirend.

d) Quittenschleim. Die Quittenkerne geben bekanntlich an Wasser, sehr viel klaren und farblosen Schleim ab, welcher ein 400faches Gewicht Wasser in einen dicken Schleim zu verwandeln vermag. Er wird von Säuren coagulirt, auch besonders stark von Alkohol; sonst verhält er sich wie die vorigen, nur dass er von Galläpfelinfusion nicht gefällt wird. — Der Quittenschleim besteht nach Mulder wie das Bassorin aus 45,6 C, 5,2 H, 49,2 O. Ein Bleisalz enthielt 57,83 p. C. Bleioxyd.

e) Flohsamenschleim und Bockshornsamenschleim; die Samen von *Plantago Psyllium* und *Trigonella Foenu graecum* sind durch einen besonders reichlichen Schleimüberzug ausgezeichnet; doch ist ihr Schleim nicht besonders untersucht.

f) Carragaheenschleim (Schleim der Fucusarten überhaupt?) erhält man nach Mulder in einer noch ziemlich durch Salze verunreinigten

Gestalt, wenn man das Carragaheenmoos mit kaltem Wasser 46 St. lang macerirt, dann mit destillirten Wasser auskocht, das erste Decoct bei Seite thut, nochmals auskocht und dieses zweite Decoct abdampft. Er ist nach Herberger stickstoffhaltig, in Säuren und Alkalien ganz unlöslich. Mulder fand, dass er noch 20,8 p. C. Asche enthielt, nach Abzug dieser aber dieselbe Zusammensetzung zeigte, wie Bassorin, nämlich 45,2 C, 4,9 H, 49,9 O.

g) Coloquintenschleim. Diese Substanz soll durch Erschöpfung des wässerigen Coloquintenextracts mit Wasser und Alkohol zurückbleiben; in Salzsäure löst sie sich nach Meissner nicht, aber in Alkalien; die sogenannten Lösungen verhalten sich zu Reagentien auf die angegebene Art.

h) Salepschleim. Die als radix Salep officinellen Knollen mancher Orchisarten bestehn fast nur aus Schleim mit etwas Gummi und Stärke, sie werden daher beim Kochen mit Wasser scheinbar ganz aufgelöst. Dieser Salepschleim zeigt neben den erwähnten allgemeinen Eigenschaften noch eine ihm ganz eigenthümliche Verdickung, welche er nach Brandes durch gebrannte Magnesia (nicht Kalk) erleidet, und welche bei 2 Theilen Salep, 120 Wasser und 1¼ Magnesia schon bis zum Festwerden steigt. Hoefer beobachtete mit Borax und in geringerem Grade mit kohlensaurem Natron ähnliche Verdickungen. — Kocht man nach Mulder Salep mit etwas Chlorealcium und Aetzkali, so erhält man eine gallertartige Masse von gleichem Verhalten, wie das zu beschreibende pectinsaure Kali. Kochen mit Kali allein liefert eine Lösung, aus welcher Säuren pectische Säure als Gallert fällen.

i) Vom Althäschleim, welchen Mulder durch Entfärben des Althäwurzeldecocts mit Thierkohle und Abdampfen darstellte, ist hier weiter nichts zu bemerken, als dass ihn Mulder analysirt und mit dem Bassorin identisch gefunden hat. Ueber das Verhalten zu Alkalien hat Mulder an der sehr analogen Wurzel des *Symphytum officinale* dasselbe beobachtet, wie am Salep.

2) Pectin (Pflanzengallert, auch Gallertsäure, *acide pectique, pectic acid*). Braconnot machte zuerst auf diese Substanz aufmerksam, welche die Brauchbarkeit aller saftreichen Früchte — namentlich der Kirschen, Stachel- und Johannisbeeren zur Gallertbildung bedingt, ausserdem aber in den meisten Früchten, einer grossen Anzahl Wurzeln — namentlich allen Rüben und Möhren, Sellerie u. s. w. — und vielen Rinden aufgefunden worden ist. — Wenn man den ausgepressten (und, nach Guibourt, etwas gegohrenen) Saft einer jener Früchte mit Alkohol versetzt und das Gelatiniren abwartet, dann filtrirt, den Filterinhalt mit verdünntem kochendem Weingeiste auswäscht, und dann trocknet, so erhält man eine fest farblose, neutrale, gummiartige (nach Guibourt blassrothe Schuppen bildende), halbdurchscheinende, geruch- und geschmacklose, stickstofffreie Substanz, welche beim Verbrennen stets eine kalkreiche Asche giebt. Diese Substanz löst sich nicht

in kaltem Wasser (wenig in heissem, aus dem sie beim Erkalten nach Vauquelin gallertartig niederfällt), quillt aber darin, besonders in kaltem, auf. Alkoholhaltiges Wasser soll im Kochen schwach lösend wirken. Salpetersäure bildet damit Schleim- und Oxalsäure. Die mit Wasser aufgequollene Pflanzengallert wird von verdünnten Säuren nicht verändert, nur durch Erwärmung mit Salzsäure roth gefärbt; sie wird gefällt von den meisten Erd- und Metallsalzen, von Kalk-, Alaunerde-, Quecksilberoxyd-, Silberoxyd-, Eisenoxydul-, Manganoxydul-, Zinkoxydsalzen, Brechweinstein, Galläpfeltinctur und Kieselflüssigkeit. Mit fixen Alkalien und alkalischen Erden verbindet sich diese Substanz und Säuren scheiden sie dann mit saurer Reaction, aber sonst wenig veränderten Eigenschaften ab. Kohlensaure Alkalien wirken ähnlich; Ammoniak gar nicht. Diese Modification, welche man den angegebenen Pflanzentheilen durch Behandlung mit Alkalien u. s. w. direct erhält, hat man Gallertsäure genannt. Worin eigentlich die Verschiedenheit dieser Gallertsäure von dem neutralen Pectin besteht, oder ob überhaupt ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden existirt, wird weiter unten zu zeigen versucht werden. Die Niederschläge, welche Salze in Pectinlösungen erzeugen und die durch Einwirkung der Alkalien auf Pectin entstehenden Verbindungen sind gallertsaure Salze. In manchen Pflanzen scheint die Substanz nur an Basen gebunden vorzukommen und dann kann sie nur durch Alkalien zweckmässig ausgezogen werden. Hierauf beruhen dann auch die zu Darstellung der Gallertsäure gegebenen Vorschriften. Braconnot gab an, gelbe Rüben oder Sellerie zu reiben, den Brei auszupressen, den Rückstand mit Wasser (Regenwasser, da Brunnenwasser Kalksalze enthält) auszuwaschen, bis dieses farblos abläuft, dann mit salzsäurehaltigem Wasser auszukochen, den Rückstand wieder mit Wasser zu waschen und dann mit 600 Th. Wasser und 2 p. C. Kalihydrat zu kochen, aus dem erhaltenen Decocte aber die Gallertsäure durch Salzsäure zu fällen. Man kann auch unmittelbar nach dem ersten Auswaschen mit Wasser den Brei mit Aetzkali in schwachem Ueberschuss kochen, die noch heisse Flüssigkeit mit Chlorcalcium fällen, den gallertsauren Kalk auf einem Leinentuche auswaschen und durch verdünnte Salzsäure zersetzen. Mulder befolgte stets dieses letztere Verfahren, wusch aber den gallertsauren Kalk vor der Zersetzung noch mit Alkohol aus, um z. B. bei den Möhren das Carotin, bei Aepfeln Gerbstoff zu entfernen und ein farbloses Präparat zu erhalten. Regnault behandelte den mit Wasser gehörig gewaschenen und ausgepressten Steckrübenbrei mit 10—12 Th. Wasser und $\frac{2}{10}$ kohlensaurem Natron im Kochen, fällte das erhaltene Decoct mit Chlorcalcium, zersetzte den gewaschenen und getrockneten gallertsauren Kalk durch Digestion mit sehr verdünnter Salzsäure, löste die ausgeschiedene Gallertsäure in Aetzammoniak wieder auf, behandelte die Lösung mit Thierkohle, filtrirte, zersetzte durch Salzsäure in Ueberschuss und wusch den Niederschlag erst

mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser aus. Die gallertartige Säure, welche sich sehr schwer ohne jeden Rückhalt an erdiger Basis darstellen lässt, kann nicht durch Auspressen, sondern nur auf dem Ofen getrocknet werden. Die auf eine dieser Arten erhaltene Gallertsäure bildet im frischgefällten Zustande eine farblose Gallerte von grossem Wassergehalte, welche auch im reinsten Zustande sauer reagirt; eingetrocknet erhält man farblose, durchsichtige, spröde, schwer pulverisirbare Blättchen, von schwach saurem Geschmack, welche zwar in kaltem Wasser etwas aufquellen, aber nicht wieder gallertartig werden, in kochendem Wasser dagegen sich etwas auflösen. Die farblose, schwach sauer reagirende Lösung gesteht nicht beim Erkalten, lässt auch nichts fallen, dagegen wird sie von Alkohol, Kalkwasser, Barytwasser, Säuren und fast allen Salzen, sogar von Zucker (worauf die Darstellung der Fruchtgelées beruht) coagulirt. In der Hitze schmilzt sie, bläht sich auf und zersetzt sich, ohne Ammoniak oder Salzsäure auszugeben, hinterlässt aber eine schwer verbrennliche Kohle. Verdünnte Säuren wirken nicht ein; Schwefelsäure bewirkt in der Hitze unter Entwickelung schwefliger Säure Bildung von Humus; Salpetersäure erzeugt Schleim- und Oxalsäure. Kali, Natron und Ammoniak wirken auflösend; Kalihydrat jedoch bei einer Hitze von über 200° unter Bildung von Oxalsäure zersetzend.

Die Gallertsäure zersetzt kohlensaure Alkalien in der Wärme; sie bildet mit allen Basen Salze, welche im frischgefällten Zustande gallertartig, nach dem Trocknen hornartig, sehr hart, hygroskopisch und in völlig trocknem Zustande wie Zunder brennbar sind. Die Farbe richtet sich nach der Basis; nur die Salze der Alkalien sind in Wasser auflöslich; die meisten Metallsalze lösen sich in einem Ueberschusse von gallertsauren Alkali, eine Ausnahme bilden das Kupferoxyd- und Bleioxydsalz, welche auch durch Essigsäure nicht zersetzt werden und durch Behandlung mit Alkalien unlösliche basische Salze liefern. Darauf gründet sich die Anwendung der Gallertsäure als Gegengift bei Kupfer- und Bleivergiftungen. Die Metall- und Erdsalze erhält man im Allgemeinen durch doppelte Zersetzung, aber nicht leicht von ganz bestimmter Zusammensetzung. — Das gallertsaure Kali ist in warmem Wasser löslich, durch Alkohol fällbar, ist geschmacklos und in trocknem Zustande gummiähnlich; in der Wärme zersetzt es sich sehr leicht und wird braun. Aehnlich verhält sich das Ammoniaksalz, welches aber beim Abdampfen einen Theil der Basis fahren lässt. Diese gallertsauren Salze lassen sich sehr zweckmässig zu Darstellung von Gelées verwenden; man braucht nur ihre Lösung mit Zucker und dem gerade beliebten riechenden oder schmeckenden Stoffe zu versetzen und dann mit ein wenig Salzsäure zu neutralisiren.

Was nun die Natur der hier beschriebenen Substanz anlangt, so hat sich Mulder neuerdings bestrebt, zu zeigen, das Pectin mit Schleim übereinkomme und überhaupt die Verschiedenheiten in den Eigenschaften der einzelnen

Arten des Schleims nur durch verschiedene Rückhalte an Salzen und Basen zu erklären seien. Eben darin sei auch nur der Unterschied zwischen Pectin und Pectinsäure begründet. Er fand, dass das bei 120° getrocknete, ohne Concurrenz von Alkalien dargestellte Pectin der sauren Aepfel 9,3 p. C. Kalk enthalte, also als zweifach gallertsaurer Kalk angesehen werden könne; die durch Alkalien nach Braconnot's Verfahren erhaltene pectische Säure enthielt aus Möhren 4,17, aus Aepfeln 6,1, aus Steckrüben 3,32 p. C. Kalk, stellte also vier-, drei- und fünffach saures Kalksalz dar. Nach Abzug des Kalks fand sich durchgängig die Zusammensetzung im Mittel = 45,5 C, 5,2 H, 49,3 O = $C_{12} H_{16} O_{10}$, wie beim Schleim. Das Atomgewicht wäre hiernach 2017; verschiedene Bleiverbindungen und Kupferverbindungen entsprechen, je nachdem man sie als neutrale oder doppeltsaure oder 1½ saure Salze betrachtete, Atomgewichten von 1960 — 2460 (16,7 — 26,5 p. C. Kupferoxyd, 41,6 — 56,6 Bleioxyd) — woraus die grosse Unsicherheit dieser Bestimmungen hervorgeht. — Regnault hat auch etwas andere Resultate gefunden, denn nach ihm ist die bei 140° getrocknete freie Säure zusammengesetzt aus 43,3 C, 4,7 H, 52,0 O = $C_{11} H_{14} O_{10}$; dieselbe Zusammensetzung zeigte die Säure in den Salzen. Der Silberoxydgehalt des Silbersalzes variirte von 36,9 — 41,0 p. C., während ein neutrales Salz nach obiger Formel 43,03 enthalten müsste. — Das sogenannte neutrale Pectin hat Regnault gar nicht untersucht. — Hiernach kann also die Identität von Schleim und Pectin noch nicht als erwiesen angesehen werden, obgleich die angeführten Beobachtungen vom Verhalten des Bassorins zu Salzsäure u. s. w. wenigstens für eine nahe Verwandtschaft sprechen. Was das Verhältniss zwischen Pectin und Pectinsäure anlangt, so erscheint Mulder's Ansicht allerdings als gegründet. — Gmelin und andere haben vermuthet, dass Schleim wesentlich mit Gummi eins und nur durch Kalkgehalt (oder nach Raspail Kleber und Eiweiss) verschieden sei; dafür sprechen jedoch die angeführten Resultate nicht, auch ist eine wirkliche Ueberführung des Schleims in Gummi nirgends nachgewiesen; dieselbe wäre indessen nicht unmöglich. — Nach Mulder unterscheidet sich Schleim von Gummi, Zucker und Stärkmehl nur durch einen geringern Wasserstoffgehalt.]

3) Calendulin (Ringelblumenschleim). Wenn man nach Geiger das alkoholische Extract der Blätter und Blumen von *Calendula off.* mit Wasser und Aether behandelt, bleibt Calendulin ungelöst; oder wenn man das wässerige Extract derselben Theile mit verdünntem und dann mit absolutem Alkohol auskocht, letzteren erkalten lässt, filtrirt, abdampft und den Rückstand mit Aether auszieht, erhält man ebenfalls Calendulin. Dasselbe ist nach dem Trocknen gelb und durchscheinend, in Wasser (ausser in Gesellschaft anderer Substanzen) unlöslich, aber darin zur farblosen Gallert aufquellend, ebenfalls unlöslich in Aether, Oelen, verdünnten Mineral-

säuren, Kalkwasser, kohlensaurem Kali — auflöslich in Weingeist, Aetzkali, Ammoniak und Essigsäure. Die alkoholische Lösung ist neutral, gesteht nicht beim Abdampfen, sie wird nicht von Bleizucker, Sublimat und Gallustinctur gefällt. Die alkalischen Lösungen werden von Säuren niedergeschlagen. Das Calendulin soll bei trockner Destillation etwas Ammoniak geben, was Gmelin nicht bemerkte.

(4) Schleim der Ulmenrinde, Wenn man die mit Alkohol und Wasser ausgezogene Rinde von *Ulmus campestris* mit kaltem Wasser knetet, so vertheilt sich im Wasser eine Menge Schleim, welcher auf dem Seihetuche in gallertartigen Klumpen zurückbleibt, welche man dadurch reinigt, dass man sie in sehr verdünnter kochender Kalilauge löst, die Lösung mit Essigsäure neutralisirt, eindampft und mit Alkohol versetzt, welcher den Schleim coagulirt und das essigsaure Kali auflöst. Derselbe Schleim hat nach dem Trocknen die allgemeinen Eigenschaften des Pflanzenschleims, er giebt aber beim Kochen mit Alkalien eine schleimige, schwer zu filtrirende, an der Luft braun werdende Lösung, welche von Säuren, Kalkwaser, Kalksalzen, Bleizucker, schwefelsaurem Eisenoxyd und Galläpfelinfusion nicht, dagegen von Alkohol und Bleiessig schleimig gefällt wird.

In der Flüssigkeit, welche zuweilen die Ulmen im Sommer ausschwitzen, ist neben essigsaurem und kohlensaurem Kali auch solcher Schleim und Extractivstoff aufgelöst. Die wässerige Lösung dieses ausgetrockneten Secrets wird nach Klaproth durch Alkohol und Säuren braun gefällt, was theils davon herrühren kann, dass sich der Extractivstoff in Humin verwandelt hat, theils von einer Veränderung des Ulmenrindeschleims, welche ihn durch Säuren fällbar, wie Pectin macht. Thomson hat diesen Schleim Ulmin genannt und für identisch mit dem Schleim aus der Rinde der *Pinus sylvestris* — welcher jedenfalls Pectinsäure ist, und aus der Chinarinde, welcher vielmehr der Stärke nahe steht, gehalten. Das Missverstehen der zuletzt erwähnten Beobachtung von Klaproth veranlasste aber zu dem Missgriffe, eine jede in Alkalien lösliche und durch Säuren aus dieser Lösung mit brauner Farbe fällbare Substanz, unberücksichtigt der Schleimigkeit, Ulmin zu nennen, also sogar die Dammerde, für welche Berzelius den passendern Namen Humin vorgeschlagen hat *).]

*) Die verschiedenen Arten des Pflanzenschleims verdanken ihre zahlreichen Anwendungen besonders ihren mechanischen Eigenschaften; darunter gehören namentlich die technischen Anwendungen zu Verdikkung der Farben für den Zeugdruck (Traganth, Salep u. s. w.), zum Appretiren der Zeuge (Traganth, Leinsamenschleim), als Schlichte beim Weben (neuerdings besonders Carragaheenschleim), zum Leimen des Papiers in der Bütte (Althäschleim, Leinsamenschleim), wobei im All-

C a p i t e l VIII.

Stärkmehl, Gummi und Zucker (*Amylum, Gummi, Saccharum; Amidon, Gomme, Sucre; Starch, Gum, Sugar*).

[In diesem Capitel vereinigen wir drei der im Pflanzenreiche am allgemeinsten verbreiteten und für die pflanzliche Oekonomie jedenfalls wich-

---

gemeinen zu bemerken ist, dass der Schleim seinen Zweck um so besser erfüllt, je farbloser er ist, je leichter er sich im Wasser vertheilt und eine je grössere Menge Wasser er schleimig macht. Diese technischen Anwendungen kommen übrigens mit denen des Gummis und zum grossen Theil auch der Stärke überein. In medicinischer Hinsicht ist jedoch ein wesentlicher Unterschied zwischen Schleim und Gummi insofern, als der erstere ein weit besseres Ersatzmittel des thierischen Schleims ist. Man braucht die Schleime theils in der oben erwähnten Absicht, theils innerlich und äusserlich als einhüllende und reizmindernde Mittel, theils endlich, namentlich die mit Stärkmehl vergesellschafteten Sorten, als nährende Substanzen. Officinell sind folgende Arten: 1) Traganthgummi (*gummi Tragacanthae, gomme adragante, gom tragacanth*). Der eigentliche Traganth quillt von selbst aus dem in Kleinasien wachsenden *Astragalus verus* (vielleicht auch andere Astragalusarten) aus und bildet nadelförmig gedrehte Stückchen, welche um so besser sind, je weniger Farbstoff sie enthalten und je vollständiger sie sich in Wasser zertheilen. Es ist bereits erwähnt worden, dass die Angabe von Guerin-Varry, nach welcher der Traganth ein Gemenge von Schleim und Gummi sein soll, falsch ist; er enthält vielmehr nur circa 75 p. C. Schleim (Bassorin) und 25 p. C. Stärkmehl nebst Resten von Kleber und Eiweiss. Unter dem Namen Traganth kommen nach Guibourt noch einige andere Substanzen in den Handel. Unter diesen ist zuerst das sogenannte Sassa-Gummi (*G. pseudo-adragante*) von *Acacia Sassa* zu erwähnen, welches in grössern oder kleinern, röthlichen, schneckenförmig gewundnen, glänzenden, sehr durchscheinenden Stücken vorkommt; dasselbe ist an Stärkmehl sehr reich, wird daher durch Jod stärker gebläut, als Traganth, enthält viel häutige Theile, zertheilt sich daher in Wasser nicht so gut, als Traganth, mit dem es sonst übereinkommt. Das sogenannte Bassora-Gummi, an welchem zuerst das Bassorin nachgewiesen wurde, bildet flache, längliche, oder runde, weissgelbliche, auf der Oberfläche mehlige Stücke, ist durchsichtiger wie Traganth, schwillt in Wasser zu einer durchsichtigen Gallerte auf, ohne jedoch einen gleichförmigen Schleim, wie Traganth zu bilden; enthält wenig Stärkmehl. Guerin-Varry giebt davon ebenfalls an, dass es 11 p. C. Gummi enthalte, was wahrscheinlich nicht gegründet ist. Virey leitet diese Substanz von einem *Mesembryanthemum*; Martius von der indischen *Acacia leucophloea* ab. Ein

tigsten Stoffe. Ihnen scheint bei der Keimung und weiteren Entwicklung der Pflanzen — überhaupt bei der eigentlichen Ernährung — zusammen mit den

---

Gemenge dieses Bassoragummis mit einer mehligen aus zernagten Holzfasern und Gummi bestehenden Substanz (Holzmehlgummi) soll als indisches *Bdellium* vorkommen. — Es ist zweifelhaft, ob nicht das Bassoragummi hier und da mit dem nach Roxburgh von *Sterculia urens* in Indien abstammenden *Gum Kuteera* verwechselt worden ist. Dieses Gummi ist neuerdings als Substitut des arabischen Gummis für technische Anwendungen in grossen Mengen nach England gekommen. Es bildet durchscheinende, geschmacklose Tröpfchen und Körner, quillt in Wasser auf wie Traganth, soll sich aber, zerstossen und mit Wasser gekocht, völlig auflösen (?). Thomson hat in einer Kattundruckerei zu Glasgow ein Gummi gefunden, welches braune, durchscheinende, etwas zähe, daher nicht pulverisirbare Stücke bildete, sich in Wasser nicht auflöste, darin aber zu einer fast farblosen Gallerte aufquoll, die durch Kochen mit Wasser in eine nicht schleimige Lösung überging, daher überhaupt einer technischen Anwendung nicht fähig war. Die völlige Auflösung durch Kochen mit Wasser in den beiden letztern Fällen scheint, da die Lösung nicht schleimig ist, mit einer Zersetzung verbunden zu sein. 2) Kirschgummi (*Gummi cerasorum*); darunter versteht man nicht blos das Gummi der Kirschbäume, sondern auch der Pflaumen-, Pfirsichen-, Mandel- und Aprikosenbäume; es bildet weisse, gelbliche bis röthliche Stücke, welche in Wasser nicht völlig gelöst werden, aber eine schleimige Mischung bilden. Es ist stets ein Gemenge von Gummi und Schleim — wohl nicht immer in gleichem Verhältnisse. Analog verhält sich das Oelbaumgummi, welches jedoch noch ein wohlriechendes Harz und das bereits beschriebene Olivil enthält. Nach Mulder unterscheidet sich in seinem Verhalten zu Reagentien das Kirschgummi vom Traganth nur durch die gelbe Färbung, welche es durch schwefelsaures Eisenoxyd erleidet. 3) Leinsamenschleim. Der Leinsamenschleim, welcher seinen Sitz in der Schale des Samenkorns hat und daher nur durch Behandlung mit kochendem Wasser ausgezogen werden kann, unterscheidet sich im rohen Zustande vom Traganth durch seinen grossen Rückhalt an stickstoffigen Substanzen und Salzen (welcher seine nährenden Eigenschaften vermehrt) und seine unangenehm graue Farbe. Er hat daher auch einen nicht angenehmen Geschmack und giebt in der Hitze ammoniakalische Produkte. Die Salze sind besonders essigsaure und nach Vauquelin ist auch freie Essigsäure vorhanden. 4) Quittenschleim. Die *Semina Cydoniorum* geben schon beim Reiben mit kaltem Wasser einen reinen und wenig gefärbten Schleim ab, welcher jedoch wegen eines Rückhalts an Gerbstoff Eisenchlorid bläulich färbt. Er wird sehr unchemisch oft mit Bleizucker (als Augenmittel) verbunden, obgleich er dieses Salz fällt. Man darf eigentlich die Quittenkerne bei Gewinnung des Schleims nicht zerstossen, da sonst Stärkmehl in den

im zehnten Capitel zu erörternden stickstoffigen Substanzen die Hauptrolle angewiesen zu sein; aus ihnen scheint sich das eigentliche Skelet der Pflanze zu bilden. Wir treffen sie daher theils als Ablagerung in den Zellen, wie das Stärkmehl, theils als Bestandtheile des Lebenssafts, wie Gummi und Zucker und sie stehen (wenn wir Zellgewebssubstanz, Eiweiss und Kleber hinzurechnen) zu den übrigen bisher abgehandelten Substanzen des Pflanzenreichs in einem ähnlichen Verhältnisse, wie Faserstoff und Eiweiss im thierischen Körper zu Fett und andern in ihrem Vorkommen weniger constanten

---

Schleim übergeht. Aehnliches gilt 5) von dem jetzt nicht häufig mehr angewendeten Flohsamenschleim, von den Samen der *Plantago Psyllium*. Der Bockshornsamenschleim von *Trigonella foenum graecum* ist wegen seines übeln Geruches nicht anwendbar. 6) Althäschleim. Die *rad. Althaeae* enthält zwar, wie man in der letzten Abtheilung finden wird, ausser Schleim noch andere Stoffe, doch ist das wässerige Decoct derselben, namentlich seiner Schleimigkeit wegen, in Anwendung. 7) Salepschleim. Salep nennt man die in kochendem Wasser abgebrühten und dann schnell getrockneten Knollen verschiedener Orchisarten. Sie haben ein hornartiges Ansehen, sind ohne Geruch und von schleimigem Geschmack. Ihr Pulver schwillt in kaltem Wasser auf und zertheilt sich in kochendem Wasser vollkommen zu einer schleimigen Flüssigkeit. Mit wenig Wasser an der Luft übergossen geht das Saleppulver allmählig in Gährung über. Die frische Wurzel enthält nach Dombosla ein ätherischöliges, widrig riechendes Princip, welches in der trocknen nicht mehr vorhanden ist. Uebrigens besteht die ganze Salepwurzel aus Schleim und Stärkmehl in veränderlichen Verhältnissen; das Stärkmehl lässt sich durch Jod leicht nachweisen, scheint aber nach Robiquet's Untersuchungen manchmal ganz zu fehlen. Uebrigens enthält die Wurzel noch wenig Extractivstoff und Kochsalz. Um einen Schleim zu erhalten, darf man nicht wohl mehr als 5 — 6 Gran Salep auf 1 Unze Wasser nehmen. Die eigenthümliche Verdickung des Salepschleims durch Magnesia ist bereits oben erwähnt worden. Salep findet fast nur als Nährmittel Anwendung. 8) Caragaheenschleim. Das in neuerer Zeit so sehr in Anwendung gekommene Caragaheenmoos (*Sphaerococcus crispus*) verdankt seine medicinische und technische Brauchbarkeit nicht allein dem beschriebenen Schleime, sondern auch einer eigenthümlichen stärkmehlartigen Substanz, dem Caragin, von welchem späterhin die Rede sein soll. — Vom Pectin und der Pectinsäure wird nur zu Bereitung von Gelees Anwendung gemacht; die hierauf bezüglichen Eigenschaften der Pectinsäure und ihrer alkalischen Salze sind bereits oben genügend auseinandergesetzt worden. Vorzüglich empfehlen sich zu Bereitung der Gelees die Stachelbeeren und Johannisbeeren, nächst diesen die Möhren und Steckrüben.

Anm. des Uebers.

Bestandtheilen. Indessen ist von diesen drei Körpern gewissermassen der ursprünglichste das Stärkmehl. Dieses kommt nämlich constant vor in den Samenlappen aller Cotyledonen-Pflanzen ohne Unterschied, deren sämmtliche Zellen es anfüllt. Das Vorkommen in den knolligen und mehreren rübenförmigen Wurzeln (unter letztern zu erwähnen *Arum*, *Manihot* u. s. w) und im Stamme der Palmen, so wie die übrigen Formen des Vorkommens sind weniger constant, obgleich man es stets und überall in den Zellen und überhaupt nicht leicht eine Pflanze ohne alles Stärkmehl finden wird. Bei der Keimung wird das Stärkmehl allmählig consumirt und dabei unter dem Einflusse gewisser stickstoffiger Substanzen in Gummi und Zucker übergeführt — eine Umwandlung, welche wir auch in unseren Laboratorien nachzuahmen vermögen, während das Umgekehrte nicht möglich zu sein scheint, wie denn überhaupt künstliche Bildung von Stärke noch nicht mit Gewissheit beobachtet ist *). Aus welchen Stoffen des Saftes die Pflanzen das Stärkmehl der Samen bilden, ist aber noch nicht erörtert und es mag wohl im Leben eine Rückführung des Gummi in Stärkmehl möglich sein. Dieses gegenseitige Uebergehen der genannten drei Stoffe in einander ist nun nach ihrer chemischen Constitution nicht sehr auffallend, denn alle neueren Analysen beweisen mindestens, dass sich diese Stoffe, wie sie in der Natur vorkommen, bei ganz constanter Zahl der Kohlenstoffatome nur durch verschiedenen Wassergehalt unterscheiden, wenn man auch noch an dem von Mulder erlangten Resultate — nach welchem sie alle drei im wasserfreien Zustande ganz gleich zusammengesetzt sind — zweifeln will. In allen diesen Beziehungen schliesst sich nun eigentlich die reine Holzfaser, d. h. die reine Skeletsubstanz der Pflanzen, dieser Abtheilung vollständig an; wir handeln sie aber aus andern Gründen in folgendem Capitel mit mehrern, ihr chemisch weit ferner stehenden Substanzen zusammen ab. — Diese grosse Uebereinstimmung der Zusammensetzung macht die Untersuchung dieser Stoffe in so fern sehr schwierig, als nun alles darauf ankommt, zu ermitteln, welches ihr wasserfreier Zustand und ihr wahres Atomgewicht sei, was bei Substanzen, die sich in der Wärme leicht verändern, nicht so leicht ist; dann aber auch wird es durch diese Uebereinstimmung fast unmöglich, auf analytischem Wege die Grenzen des Ueberganges eines dieser Körper in den andern zu fixiren. Bei der geringen Unterstützung, welche das auch im Uebrigen so ähnliche Verhalten dieser Stoffe bei solchen Bestimmungen gewährt, ist jedenfalls das von Biot unter die chemischen Reagentien aufgenommene Verhalten der Auflösungen gegen den polarisirten Lichtstrahl von grosser Wichtigkeit.]

*) Denn die Erfahrungen über Umwandlung von Holzfaser durch Salpetersäure, Schwefelsäure und Aetzkali in Stärkmehl bedürfen wohl noch der Bestätigung. Anm. des Uebers.

1) Stärkmehl (Salzmehl, Kartoffel- und Weizenstärke, *Amylum*, *Amidon*, *Starch*; Amidin verschiedener Autoren; Moosstärke, *Lichenin*; *Inulin*, *Dahlin*, *Datiscin*, *Alantin*).

[Das Stärkmehl kommt, wie bereits erwähnt, am reichlichsten in den Cotyledonen der Samen vor und zwar besonders in den Samen der Getreidearten und Gräser, unter diesen wieder vorzugsweise im Weizen. Ausserdem aber bildet es einen Hauptbestandtheil vieler sehr nährenden Wurzelknollen und Wurzeln; von diesen werden zu Darstellung einer mehr oder minder reinen Stärke benutzt die Kartoffeln, die Wurzeln der *Jatropha manihot*, *Maranta arundinacea*; als Nahrungsmittel sind des Stärkmehlgehalts wegen beliebt die Batateu, die Knollen von *Helianthus tuberosus*, *Cyperus esculentus* u. s. w. *Helianthus tuberosus* und noch mehrere andere den Compositen zugehörige Wurzeln enthalten jedoch die Stärke in einer besonderen Varietät, dem sogenannten Inulin. Ausserdem enthalten noch die Stämme der Sagopalmen (*Sagus*- und *Cycas*-Arten) Stärkmehl in besonders reiner Gestalt und auch in einigen unreifen Früchten, z. B. der *Cucurbita polymorpha* und den Bananen (von *Musa paradisiaca* und *Sapientum*) kommt Stärkmehl in nicht unbedeutender Menge vor. Die Flechten enthalten ebenfalls eine besondere Varietät. — In allen diesen Fällen (und den übrigen, zerstreuten) ihres Vorkommens findet sich das Stärkmehl in den Zellen des Pflanzengewebes abgelagert. Es lässt sich meist auf mechanische Weise so ziemlich isoliren, nur in einzelnen Fällen müssen hartnäckige Begleiter auf chemischem Wege zerstört werden. Die Stärke krystallisirt nie, bietet aber einen gewissen Grad von Organisation dar, in so fern sie, mikroskopisch betrachtet, stets aus Körnchen besteht, deren im Allgemeinen rundliche Form bei derselben Pflanze ziemlich constant, bei verschiedenen Arten aber auch deutlich verschieden ist, welche mit einem deutlichen Hilus versehen sind, deren innere — wahrscheinlich überall concentrisch geschichtete — Structur aber bis jetzt nur bei dem eigentlichen Stärkmehl näher untersucht ist. Gewisse Verschiedenheiten im Verhalten gegen Reagentien machen es nämlich vor der Hand noch nöthig, verschiedene Varietäten des Stärkmehls zu unterscheiden, obgleich ihre chemische Identität durch Mulder grösstentheils nachgewiesen ist.]

a) Gewöhnliche Stärke (Kartoffelstärke und Weizenstärke, *amylum*, *amidon* im engern Sinne, *common starch*). Hieher gehört die Stärke der Kartoffeln, des Weizens und anderer Getreidearten, des *Arrow-root*, des *Arum*, Maniok, Sago u. s. w. Sie zeigt im reinen Zustande von allen diesen Pflanzen zwar verschiedene äussere Gestalt der Körner, aber völlig gleiches chemisches Verhalten. Ihre Darstellung ist am leichtesten aus Kartoffeln, da diese keinen Kleber enthalten. Man reibt diese zu Brei, um die

Zellen zu öffnen und wäscht den Brei auf einem Siebe mit kaltem Wasser aus, so lange dieses noch von suspendirter Stärke milchig abläuft. Das Wasser lässt man dann ruhig stehen, giesst es von dem gebildeten Stärkeabsatze klar ab und reinigt letztern durch wiederholtes Anrühren mit frischem Wasser und Absetzenlassen. Die Stärke wird zuletzt an der Luft getrocknet. — Sehr ähnlich ist das Verfahren bei Darstellung der Stärke aus andern Wurzeln. So wird das *Arrow-root* bereitet, indem man die zerschnittenen Wurzeln der *Maranta arundinacea* und *Curcuma angustifolia* mit Wasser zum milchigen Brei zerreibt und diesen wie oben behandelt. Das *Arrow-root* wird ebenfalls an der Sonne getrocknet. Den Sago, welcher aus dem Marke mehrer Palmenarten eben so bereitet wird, trocknet man erst halb, presst ihn dann durch Siebe, um ihm die körnige Form zu geben und trocknet ihn dann bei künstlicher Wärme, wodurch er bräunlich und hornartig wird, ohne sich jedoch chemisch zu verändern. Dasselbe gilt von dem *Tapioca*, welches sich aus dem abgepressten Safte der giftigen Maniokwurzel freiwillig absetzt. — Weit schwieriger ist die Bereitung der Stärke aus den Getreidearten, wegen des in diesen letztern enthaltenen Klebers. Man lässt entweder die Körner mit Wasser aufquellen, zermahlt oder zerpresst sie mit Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit, welche in der Ruhe ein Gemenge von Stärkmehl und Kleber absetzt. Dieses lässt man sauer werden, wobei sich der Kleber in der sauren Flüssigkeit auflöst. Oder man lässt mit Wasser vermischtes Schrot unmittelbar unter Zusatz von etwas saurem Stärkewasser (*eau sure*, *sour water*) gähren, giesst nach 12 — 14 Tagen die saure Flüssigkeit ab, giesst frisches Wasser auf, seiht durch ein Haarsieb und reinigt die Stärke durch öfteres Anrühren mit Wasser, Seihen und Absetzenlassen, worauf man sie in Formen drückt und trocknet. — [Aus den Getreidearten kann wegen des mit der Gährung nothwendig verbundenen Verlustes nie der ganze Stärkegehalt dargestellt werden. — Der Gehalt der genannten Pflanzen an Stärkmehl ist übrigens sehr verschieden. Die Kartoffeln enthalten 10 — 18 p. C., Bataten 13 — 17 p. C., unreife Bananen gegen 30 p. C., reife gar keins; der Stärkegehalt des Weizens wechselt von 40 — 75 p. C.; der des Weizenmehls hält sich zwischen 62 und 75; Roggen-, Hafer- und Gerstenmehl enthalten 59 — 61 p. C. Dabei ist zu bemerken, dass bei der wesentlichen Betheiligung des Stärkmehls bei Entwicklung und Ernährung der Pflanzen der Stärkmehlgehalt der Samen und keimenden Knollen durch die Keimung abnimmt und mit dem Fortschreiten derselben allmählig consumirt wird; so verschwindet in der reifen Banane das Stärkmehl u. s. w. Verschiedenheiten des Climas, der Cultur, der Witterung u. s. f. haben ebenfalls bedeutenden Einfluss.

Die im Folgenden enthaltenen Beobachtungen sind fast sämmtlich mit Kartoffelstärkmehl gemacht, wovon der Grund nur in der grössern Reinheit

desselben liegt, während käufliche Weizenstärke immer noch etwas Kleber zurückhält. Indessen ist auch das käufliche Kartoffelstärkmehl keineswegs immer ganz rein, was an unvollständiger Waschung, Unreinheit des Waschwassers und wohl auch der Unmöglichkeit, manches durch blosses Wasser wegzuwaschen, liegen mag. Unter solche Unreinigkeiten gehört z. B. anhängender kohlensaurer Kalk, wovon zuweilen die Stärke etwas alkalisch reagirt; ferner jenes übelriechende flüchtige Oel, welches zuweilen (nach Payen immer) der Stärke anhängt, aber nach Guerin-Varry's Bemerkungen nur als ein Produkt bereits erlittener Gährung und daher als rein zufällig angesehen werden kann. Es ist diess das später zu erwähnende Kartoffelfuselöl. Aber auch die Beobachtungen von häutigen Abscheidungen bei der Kleisterbildung hängen gewiss z. Th. von Verunreinigungen ab, denn durch mehrmaliges Abwaschen mit Alkohol, sehr verdünnter Salzsäure und Kalilauge gereinigtes Stärkmehl, so wie ächtes *Arrow-root* geben bei 100° mit Wasser einen völlig durchscheinenden Kleister ohne alle Abscheidung. Manche Täuschung ist auf Rechnung der zuletzt erwähnten Umstände zu schreiben und es ist immer festzuhalten, dass bei weitem die meisten Versuche mit solchem nicht absolut reinen Stärkmehl angestellt sind. — Jedes Stärkmehl bildet entweder weisse, Magnesia ähnliche, leicht zerreibliche Massen oder ein feines Mehl, ist schwerer als Wasser, und besteht, unter dem Mikroskop betrachtet, aus einzelnen rundlichen Körnchen, deren Gestalt und Grösse nicht allein nach den verschiedenen Pflanzenspecies, sondern auch nach dem Entwicklungsgrade des Pflanzentheils unendlich variirt, innerhalb dieser Grenzen aber ziemlich constant ist. Raspail, Payen und Fritzsche haben eine grosse Anzahl von Stärkmehlsorten ihrer Gestalt nach beschrieben und zum Theil mikrometrisch gemessen. Wir erwähnen hier nur, dass die Körnchen in den Kartoffeln $\frac{1}{8} - \frac{1}{100}$ Millim. dick und ziemlich irregulär, die des Sago etwas kleiner, rundlich (meist aber durch die zu grosse Trockenwärme zersprungen und zerrissen), die des Weizens ziemlich glatt und rund $\frac{1}{10} - \frac{1}{100}$ Millim. dick, die des *Arrow-root* ziemlich eckig sind. Fritzsche fand die Kartoffelstärkmehlkörnchen abgeplattet oval, jedoch oft mit seitlichen drusigen Auftreibungen, die Getreidekörnchen im Allgemeinen von linsenförmiger Gestalt. Neben und zwischen den Körnchen beobachtet man stets Reste zerdrückter oder zerplatzter Körnchen und andere vielleicht von Unreinigkeiten herrührende Theile. Diess und die mit feinen mikroskopischen Beobachtungen — besonders aber Messungen — für den Ungeübten verbundenen Schwierigkeiten machen es nicht wohl thunlich, jene auch überhaupt noch nicht vielfach genug bestätigten Maass- und Gestaltsbestimmungen zu Unterscheidung der verschiedenen Stärkmehlsorten zu benutzen, wozu weit zweckmässiger die jeder Art der käuflichen Stärke constant anhängenden fremden Stoffe und die dadurch erzeugten Modificationen des Verhaltens benutzt wer-

den. Früher hatte man die Stärkekörnchen stets für homogen gehalten. Raspail glaubte nun gefunden zu haben, dass alle Stärkmehlkörnchen Bläschen seien, d. h. aus einer unlöslichen Hülle und einer eingeschlossenen gummiartigen Flüssigkeit beständen; die Bläschen sollten nicht frei in der eiweisshaltigen Flüssigkeit der Zellen schwimmen, sondern mittelst eines Nabels an den Wänden fest sitzen, ja es sollte sogar bei der Keimung ein Erzeugen neuer Bläschen in den älteren aufgetriebenen beobachtet worden sein, wonach also jedes Stärkmehlkörnchen eine lebende, sich selbst regenerirende und vermehrende Zelle war. Durch Einfluss der Hitze, der Säuren, der Alkalien sollte ein Zerplatzen der Stärkekörnchen und Entleerung der gummiähnlichen Flüssigkeit bedingt und dadurch die Erscheinungen der Kleisterbildung u. s. w. hervorgerufen werden; dem Platzen ging aber meist ein Anschwellen in Folge endosmotischer Aufsaugung vorher. Conform diesen mechanischen Ansichten Raspail's gestaltete Guerin-Varry, selbst nachdem Caventou und Guibourt sich schon gegen Raspail ausgesprochen hatten, seine chemischen Ansichten.] Wenn man nach diesem Chemiker Stärkmehl mit Wasser längere Zeit anreibt, und das Ungelöste mit kochendem Wasser behandelt, bis sich gar nichts mehr auflöst, so bleiben circa 2 p. C. einer unauflöslichen Substanz zurück, welche für die Hüllen gehalten und *Amidin tégumentaire* (Thomson's *tegumentary amylin*) genannt werden. Die Lösung giebt beim Abdampfen einen Rückstand, welcher sich nicht ganz wieder in kaltem Wasser auflösen lässt. Das jetzt Ungelöste nennt G. V. *Amidin soluble*, das Gelöste aber, welches nach ihm die eigentliche Substanz des Körneninhalts ist, *Amidine*. [Aber alle drei Stoffe bläuen Jod und ihre gegenseitigen Verhältnisse variiren sehr nach der Temperatur, bei welcher der beschriebene Scheidungsprocess vorgenommen wurde. G. V. hat durch Elementaranalysen zwar zu zeigen versucht, dass das ganze Stärkmehl der Formel $C_{17}H_{20}O_{10}$ (53,60 C, 5,15 H, 41,25 O) entspreche, und die Amidine $= C_{10}H_{10}O_5$ (53,6 C, 4,4 H, 42,0 O), *Amidin soluble* und *Amidin tégumentaire* aber $= C_7H_{10}O_5$ (53,6 C, 6,2 H, 40,2 O) seien, auch auf die, freilich diesen Formeln nach nicht gegründete, Isomerie der Hüllensubstanz mit Holzfaser hingewiesen; aber diese sämmtlichen Resultate verdienen kein Vertrauen und sind hinlänglich widerlegt — wenn gleich die Isomerie zwischen Stärkmehl und Holzfaser auf andere Weise erwiesen worden ist. Fritzsche auf mikroskopischem und Payen auf chemischem Wege haben dem Stärkmehl seine alte Einfachheit wieder vindicirt. Die Structur der Körnchen ist nach genauen Beobachtungen des ersteren stets eine concentrisch geschichtete, wobei allerdings die äusserste Schicht etwas verhärtet und durch diese Contraction in kaltem Wasser unvertheilbar — zu sogenannter stärkeartiger Faser geworden ist, aber die anderen Schichten sämmtlich das gleiche Verhalten zeigen. Da jedenfalls das Hartwerden

der äussersten Schicht, welches die Stärkekörnchen vor der Zertheilung ihrer Substanz in kaltem Wasser schützt von den äussern Bedingungen, namentlich der umgebenden Zellenflüssigkeit u. s. w. abhängt, so ist zu erwarten, dass die Verhärtung nicht immer gleich tief gehen werde. Daher zum Theil der verschiedene Rückstand, welchen Stärkmehl beim Reiben mit kaltem Wasser lässt. In heissem Wasser lässt nach PAYEN selbst käufliches Stärkmehl, wenn es gut ist, nicht mehr als 0,5 p. C. sogenannte Tegumente zurück, ganz reines aber gar keine; wodurch also erwiesen ist, dass diese sogenannten Tegumente anderer Beobachter in Verunreinigungen bestanden haben, denn von heissem Wasser quillt auch die verhärtete äussere Schicht der Körnchen auf und zertheilt sich. Es giebt also chemisch nur eine Substanz des Stärkmehls und diese ist PAYEN's Amidone. FRITZSCHE hat auch deutlich beobachtet, wie beim Keimen die Schichten des Stärkmehls von aussen herein gleichsam angefressen werden. Durch starke Erhitzung und mechanische Einflüsse zerspringen die Körnchen in unregelmässige Stükken; Flüssigkeiten können aber auch die inneren Schichten schon aufquellen machen, ehe die zähe äussere Schicht zertheilt ist, wodurch ein Ausdehnen der Körnchen zu verschiedenartigen Gestalten und ein endliches Platzen bedingt wird. Eine letzte Quelle der frühern Täuschungen ist endlich die von PAYEN nachgewiesene grosse Veränderlichkeit in dem Cohäsionszustande der Amidone, welcher von einer der völligen Auflösung nahe stehenden gänzlichen Aufhebung alles Zusammenhanges bis zur völligen Unvertheilbarkeit variirt und von den verschiedenartigsten Einflüssen, wie wir sogleich sehen werden, verändert wird.

Das Stärkmehl bildet für das unbewaffnete Auge ein feines weisses Pulver, von einem spec. Gew. = 1,53, welches einen gewissen Glanz besitzt, sich zart anfühlt und zwischen den Zähnen knirscht. Für sich über 100° erhitzt färbt es sich, unter Verlust von Wasser, gelb und braun, riecht nach gebranntem Brode. In diesem Grade der Veränderung (wo es die Franzosen Leicome nennen) ist es in Wasser zum Theil oder vollständig löslich und die Lösung verhält sich wie eine Gummilösung. Das Produkt nennt man Stärkegummi und sieht es meist als Resultat einer chemischen Veränderung an; nach RASPAIL beruht diess bloss auf dem Platzen der Hüllen und Entleerung des gummiartigen Inhalts, doch ist durch die neueren Untersuchungen erwiesen, dass höchstens ein Zerspringen der Körnchen Statt finden kann, und auch dieses wurde von PAYEN nicht einmal immer beobachtet. PAYEN, sich auf die gleiche Zusammensetzung dieses Stärkegummis mit der Stärke stützend, hält beide für identisch, nur sei durch die Hitze die Cohäsion gänzlich aufgehoben, daher die völlige Löslichkeit in Wasser, die Nicht-Färbung durch Jod u. s. w. Man wird indessen später sehen, dass Stärkmehl und Gummi allerdings wahrscheinlich isomerisch oder

vielmehr metamerisch sind, daher die ganze Umwandlung auf einem veränderten Arrangement der Atome beruhen kann. — Bei stärkerer Erhitzung verkohlt sich die Stärke, entzündet sich und verbrennt. Trockne Destillation giebt die gewöhnlichen Produkte. Setzt man bei der Erhitzung gebrannten Kalk zu, so wird das Stärkmehl in Aceton, Metaceton (s. weiterhin), Wasser und Kohlensäure zerlegt. — Für sich an trockner Luft hält sich das Stärkmehl ganz unverändert. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit entwickelt sich bei lauer Temperatur nach Colin und Edwards allmählig ein säuerlicher Geruch und es treten dieselben Veränderungen in geringerem Grade und langsamer ein, welche im Folgenden beschrieben werden. Guerin-Varry behauptet jedoch, dass völlig reine Stärke sich nur, wenn sie gekocht sei, im Wasser so verändere. Die Stärke ist in Alkohol, Aether, Oelen unlöslich und ihr Verhalten zu dieser Flüssigkeit noch nicht näher untersucht *). In kaltem Wasser lässt sich Stärke durch Schütteln und Rühren zwar milchig suspendiren, setzt sich aber in der Ruhe vollständig wieder ab; dagegen giebt sie mit kochendem Wasser eine schleimige, bei gewisser Concentration gallertartig gerinnende, klebrige Flüssigkeit — Kleister. Diese Indifferenz der Stärke gegen kaltes Wasser beruht aber blos auf der grossen Cohärenz der äussersten Schicht. Diese Cohärenz wird durch eine Temperatur von mehr als 60° überwunden, bei welcher die äussere Hülle durch das Aufquellen zersprengt und die innere Substanz im Wasser vertheilt wird. Raspail sah hierin nur eine Entleerung des schon an sich halbflüssigen Inhalts nach dem Platzen der blasenförmigen Hülle. Fritzsche hat indessen Raspail's Beobachtungen widerlegt. Man kann indessen schon durch anhaltendes Reiben des Stärkmehls mit kaltem Wasser auf dem Reibsteine die äussere Schicht mechanisch zerstören und dann die innere Substanz auch in dem kaltem Wasser vertheilen; dabei bleibt die äussere Schicht — *amidin insoluble* (von der innern Substanz nach Payen's genauer Untersuchung nur durch die Cohärenz verschieden) zurück. Das Stärkmehl wir jedoch dabei keineswegs im Wasser aufgelöst, sondern quillt zunächst darin auf, indem es das Wasser zwischen seine Theilchen treten lässt. Die aufgequollene Masse — Kleister — lässt sich aber in mehrerem Wasser (mit Zurücklassung der äusseren Schichten) bis zu vollständiger Flüssigkeit zertheilen und zwar um so vollständiger, je wärmer das Wasser ist. Diese Flüssigkeit geht klar durch das Filter und steht der Auflösung insofern sehr nahe. Durch längeres Kochen mit Wasser wird die Cohäsion selbst der äusseren Stärkmehlschicht allmählig so aufgehoben, dass sie aufgelöst zu werden scheint, und selbst die ursprünglich vertheilbare Substanz wird durch längeres Ko-

*) Alkohol nimmt aber von unreinem Stärkmehl Kleber und Oel weg. Anm. des Uebers.

chen in ihrer Cohäsion so vermindert, dass keine Kleisterbildung mehr eintritt und die Substanz auf ähnliche Weise dem Gummi nahe steht, wie das für sich geröstete Stärkmehl. Im Gegentheil ist bei Anwendung niederer Temperaturen der im Wasser nicht vertheilbare Antheil grösser; man kann sogar aus dem bereits gebildeten Kleister durch wiederholtes Gefrierenlassen das Stärkmehl als unlösliches weisses Pulver wieder abscheiden. Eben so raubt man durch wiederholte Vertheilung in Wasser und Abdampfung dem Stärkmehl grösstentheils seine Vertheilbarkeit. Eine sogenannte Stärkelösung, bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, gerinnt kleisterartig. Dieser Kleister giebt aber, ausgepresst, gallertartige Flocken, die nicht mehr vollständig in Wasser vertheilbar sind. Am vollständigsten gelingt die Auflösung des Stärkmehls, wenn man Wasser von circa 70° schnell einwirken lässt. Payen hat sich überzeugt, dass das Stärkmehl in allen diesen verschiedenen Zuständen der Cohäsion chemisch dasselbe bleibt und genau dieselbe elementare Zusammensetzung, so wie dasselbe Atomgewicht zeigt. Aus dem Gesagten ist erklärlich, warum Guerin-Varry von seinen drei verschiedenen Stärkmehlsubstanzen nicht immer gleiche Quantitäten erhielt; er hatte stets denselben Stoff vor sich. Auch für die Amidine von Saussure und dessen holzartige Stärke gilt dasselbe. Endlich ist es wohl hieraus erklärlich, dass die verschiedenen Stärkearten nicht ganz das gleiche Verhalten in Bezug auf die Kleisterbildung zeigen. Dass sich sowohl die scheinbar völlig gelöste, als die nur aufgequollene Stärke gegen Jod, Bleiessig u. s. w. gleich verhalten, ist allgemein anerkannt; eher könnte dagegen gezweifelt werden, ob das Stärkmehl auch dann, wenn es so weit contrahirt (wie bei dem holzigen Stärkmehl) oder so weit vertheilt wird (wie bei seiner Veränderung durch Rösten und langes Kochen mit Wasser), dass es nicht mehr auf Jod reagirt, noch als solches betrachtet werden darf, wie Payen annimmt. — Stärkekleister verändert sich bei längerem Stehen; dabei wird an der Luft wenig Sauerstoff absorbirt und etwas Kohlensäure entwickelt — was indessen nur secundär ist —, der Kleister wird flüssig und man hat nach einiger Zeit nur eine Auflösung von Zucker und Gummi, wozu, bei noch nicht vollendetem Processe, etwas unverändertes Stärkmehl *) und holzartige Stärke kommen. Beim Abdampfen giebt die Lösung, wenn die Luft abgeschlossen worden war, einen Rückstand, der gleich viel (oder etwas mehr) wiegt, wie das angewendete Stärkmehl, hatte jedoch die Luft Zutritt, so findet, in Folge weiterer Zersetzung, Gewichtsverlust und dann auch oft saure Reaction der Flüssigkeit (von aus dem Zucker

*) Das nämlich ist jene Substanz, welche bei Behandlung des Rückstandes mit kaltem Wasser ungelöst bleibt, sich aber in Wasser von 60° auflöst, gegen Reagentien wie Stärke verhält und von Saussure Amidine genannt wird. Anm. des Uebers.

gebildeter Kleistersäure *)) Statt. Unreines Weizenstärkmehl entwickelt fauligen, käseartigen Geruch wegen der beigemengten stickstoffigen Bestandtheile, welche letztere jedoch die Zerlegung des Stärkmehls in Gummi und Zucker sehr beschleunigen. Raspail hat in den sogenannten wässerigen Lösungen seiner innern Stärkesubstanz nach öfterem Kochen Gährungserscheinungen beobachtet, welche von Käsegeruch und Ammoniakentwicklung, so wie von Absatz einer körnigen zerfliesslichen Substanz begleitet waren und demnach offenbar von einem Kleber- und Eiweiss-Gehalte abhingen. Payen scheint geneigt zu sein, selbst in diesen Flüssigkeiten nur ein Stärkmehl von veränderter Cohäsion anzunehmen; es ist auch klar, dass die Summe der in denselben aufgelösten Stoffe, wenn nichts aufgenommen und ausgeschieden wird, dem Stärkmehl gleichkommen muss. Ueberdem ist erwiesen, dass Stärke, Zucker und Gummi im wasserfreien Zustande ganz oder nahe dieselbe Zusammensetzung haben. Es wird daher gut sein, als Kriterium für den Punkt, wo in einer Flüssigkeit kein Stärkmehl mehr, sondern bereits Gummi und Zucker — öfters zusammen Dextrin genannt — anzunehmen sind, das Verhalten zum polarisirten Lichtstrahl anzusehen. Dieser wird nämlich von einer Dextrinlösung nach rechts abgelenkt.

Diese characteristische Umänderung der Stärke in ein Gemenge von Zucker und Gummi und, durch weitere Veränderung des letztern in blossen Zucker, wird auch noch auf andere Weisen herbeigeführt. Zuvörderst erwähnen wir hier die merkwürdige katalytische Wirkung der Diastase. So haben nämlich Payen und Persoz eine eigenthümliche (stickstoffhaltige?), im reinen Zustande indessen wahrscheinlich noch nicht bekannte Substanz genannt, die sich beim Keimen der Gerste — und jedenfalls auch anderer Getreidearten — in der Nähe der Keime entwickelt. Man kann dieselbe annähernd rein erhalten, wenn man die frisch gekeimte Gerste mit Wasser anreibt, die durchgeseihte und abgepresste Flüssigkeit mit wenig Alkohol versetzt, den Niederschlag absondert, die Flüssigkeit mit mehr Alkohol fällt, den Niederschlag mehrmals in Wasser auflöst, durch Alkohol wieder niederschlägt und bei 40 — 50° trocknet. Diese, wahrscheinlich selbst erst aus einer Veränderung von Stärkmehl hervorgegangene Substanz, mit Stärkekleister kurze Zeit auf 70 — 80° erwärmt, bewirkt eine völlige Verflüssigung desselben. Die Lösung enthält je nach der Dauer der Einwirkung und der Menge der angewendeten Diastase entweder Gummi und wenig Zucker, oder von beiden gleich viel, oder endlich mehr Zucker, bis endlich das Gummi ganz verschwindet. Dabei wird weder etwas aufgenommen noch sichtbar ausgeschieden. Das Produkt der Veränderung wird, so lange es noch ein

*) oder Milchsäure?

Anm. des Uebers.

Gemenge von Zucker und Gummi ist, Dextrin genannt, und man kann dann Dextringummi und Dextrinsyrup unterscheiden. Hier und da wird jedoch auch das blosse Gummi Dextrin genannt, und nicht mit Unrecht, insofern die Drehung der Polarisationsebene nach Rechts eigentlich vom Gummi abhängt. — Dieselbe Umänderung bewirkt natürlich unmittelbare Anwendung gekeimter Gerste. Wie es scheint, auch der Kleber. Die Theorie der Bier- und Branntweinbereitung aus Getreide ist durch diese Erfahrungen erst festgestellt worden. Kartoffeln können für sich, ohne allen Zusatz von Gerstenmalz, nie Zucker, also auch keinen Weingeist geben u. s. f. — Der Diastase ganz analog wirken verdünnte Säuren, wenn sie damit gekocht werden. Sie bewirken indessen schon in der Kälte eine Verflüssigung des Stärkekleisters (nach Raspail ein Platzen der Häuten) und eine Aufquellung und Zersprengung der Stärkekörnchen. Auch hier wird weder Gas entwickelt, noch aufgenommen, noch die Säure selbst verändert und der Erfolg des Processes hängt lediglich von Temperatur und Menge der Säure ab; zuletzt ist in der Flüssigkeit nur Zucker vorhanden, der jedoch durch lange Einwirkung der Säure wieder zersetzt werden würde. Am häufigsten und auch technisch wird die Schwefelsäure zu Verwandlung der Stärke in Zucker angewendet. Saussure hat angegeben, dass sich eine krystallisirte Verbindung der Schwefelsäure mit Stärke erhalten lasse; aus einer Lösung von 1 Th. Stärke in 3 Th. Schwefelsäure und 36 Th. Wasser soll sich dieselbe durch Alkohol, mit veränderter Stärke gemengt, fällen lassen; sie soll sich nicht ohne Abscheidung von Stärke in Wasser auflösen. Fritzsche konnte sie nicht erhalten. Wahrscheinlich ist dabei der Stärkzucker schon im Spiele. Man vergleiche auch Holzschwefelsäure.

Ganz anders wirken concentrirte Säuren. Concentrirte Schwefelsäure löst die Stärke unter Entwicklung von schwefliger Säure und förmlicher Verkohlung auf. Concentrirte Salzsäure wirkt ebenfalls langsam auflösend und auf noch nicht näher erörterte Weise zersetzend. Ganz eigenthümlich wirkt Salpetersäure. Mengt man nämlich Stärke und concentrirte Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur, so tritt, selbst bei gelinder Wärme, keine Gasentwicklung ein, man erhält, wie schon Braconnot bemerkte, eine dickliche gelbe Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten gallertartig erstarrt, und aus welcher Wasser Salpetersäure auszieht, indem ein eigenthümlicher, weisser, pulverförmiger, geruch- und geschmackloser, neutraler, leicht schmelzbarer und brennbarer Körper, Xyloidin, zurückbleibt. Das Xyloidin ist in Wasser und Alkohol (nicht gänzlich) unlöslich, von Jod wird es gelb gefärbt. Pelouze hat gezeigt, dass es Salpetersäure enthält und zwar so, dass ein Atom des im Stärkmehl enthaltenen Wassers durch Salpetersäure ersetzt ist. Lässt man indessen die Salpetersäure längere Zeit einwirken, selbst bei Ausschluss der Luft, so bildet sich Stickstoffoxyd, Wasser

fällt immer weniger Xyloidin und die Flüssigkeit enthält nun eine weisse, nicht krystallisirbare, stickstofffreie, der Zuckersäure ähnliche (aber nach PELOUZE's Versicherung davon verschiedene) Säure *), welche in der Wärme schwarz wird, durch Salpetersäure aber langsam in Oxalsäure übergeht. Kocht man Stärke mit Salpetersäure, so entsteht diese Säure sogleich. Schleimsäure bildet sich nie; bei unreinem Getreidestärkmehl aber eine fettige Substanz. — Zertheilt man nach WALL Stärke in Salpetersäure, versetzt die dickliche Masse sogleich mit ihrem gleichen Gewichte Schwefelsäure, so entwickelt sich Stickstoffoxyd und Wasser scheidet dann, indem es Gummi und Säuren auflöst, eine Masse aus, aus welcher Alkohol eine weisse, unkrystallisirbare, wachsähnliche, aber nicht schmelzbare, neutrale, in kochendem Wasser lösliche, in Aether unlösliche Substanz, Amylonin, auszieht.

Chlor wirkt nicht bemerkenswerth auf Stärke; im trocknen Zustande wird es absorbirt und bewirkt unter Salzsäurebildung und Braunfärbung eine nicht näher untersuchte Zersetzung. Dagegen ist das Verhalten des Jods zur Stärke sehr characteristisch. Wenn man nämlich in Wasser vertheilte Stärke mit Jodlösung oder selbst mit pulverförmigem Jod versetzt, so tritt eine, nach dem Concentrationsgrade der Lösungen und dem Verhältnisse des Jods zur Stärke röthliche, violette bis dunkelschwarzblaue Färbung ein und das Mikroskop zeigt, dass jedes einzelne Körnchen eine intensive dunkelblaue Farbe angenommen hat. Die meisten nehmen an, dass hier eine chemische Verbindung des Jods mit der Stärke Statt finde; einige sehen nur eine mechanische Mengung. Letztere Ansicht ist namentlich von RASPAIL und LANGLOIS vertheidigt worden. Ersterer gründete seine Ansicht darauf, dass die ganz unverletzten Stärkekörnchen durch die Färbung mittelst Jod ihre Gestalt gar nicht verändern, so wie, dass gekochtes Stärkmehl mit Jod zusammengebracht, nur eine dunkle Färbung der geplatzten Hüllen, dagegen eine nur weinrothe der nicht geplatzten, nur aufgequollenen Körner zeigt. Indessen hat FRITZSCHE gezeigt, dass durch wenig Jod auch ungekochtes Stärkmehl nur weinroth gefärbt wird. RASPAIL glaubte jedoch den Grund der verschiedenen Färbungen nur in Cohäsionsunterschieden suchen zu dürfen, welche allerdings von bedeutendem Einflusse sind. LANGLOIS führt an, dass sich Jodstärke in kaltem Wasser nur zertheile und, wenn nicht Jodüberschuss da sei, beim Filtriren ein ungefärbtes Filtrat erhalten werde; Aether und Alkohol ziehen das Jod aus und entfärben die Jodstärke; Alkalien und concentrirte Säuren geben dieselben Produkte, als wenn sie auf Jod und Stärke für sich wirkten. Doch kann alles diess nicht zum Beweise dienen, dass die Jodstärke keine chemische Verbindung sein könne. FRITZSCHE zeigte zuerst,

*) Welche früher für Aepfelsäure gehalten wurde.
Anm. des Uebers.

dass auch die Lösungen der Stärke in verdünnten Säuren (noch ehe die Veränderung der Stärke eingetreten ist) durch Jod intensiv blau gefällt werden, was wohl für die Annahme einer chemischen Verbindung spricht. Man kann diesen Umstand zu Isolirung der Jodstärke benutzen, indem man Stärkekleister mit Salzsäure bis zur völligen Lösung versetzt, dann durch Jodtinctur fällt, den Niederschlag abfiltrirt und auswäscht. Die Jodstärke ist im trocknen Zustande eine schwarzblaue, gummige hygroskopische Masse. Durch Alkohol wird sie ganz oder theilweise entfärbt. In Wasser löst sie sich nach FRITZSCHE auf; doch ist nach PAYEN auch hier keine wahre Auflösung, sondern nur eine Vertheilung anzunehmen. Die Jodstärke ist, wie das Stärkmehl selbst, durch grosse Veränderlichkeit des Cohäsionszustandes ausgezeichnet, aber viel contractiler, als das reine Stärkmehl; sie wird aus dem Wasser schon durch Alkohol, durch kleine Zusätze von Säuren und Salzlösungen niedergeschlagen und zwar in Niederschlägen, deren Feinheit zum Theil von dem ursprünglichen Cohäsionszustande des durch Jod gefärbten Stärkmehls abhängt. Merkwürdig ist das Verhalten der Jodstärke, wenn man sie mit Wasser auf 70 — 90° erwärmt; es tritt nämlich eine Entfärbung ein, welche jedoch anfänglich nur vorübergehend, bei längerem Kochen aber bleibend wird. Chlor stellt die Färbung auch wieder her, so lange noch nicht durch langes Kochen alles Jod ausgetrieben ist; schweflige Säure für sich nicht, aber nach Zusatz von Ammoniak, eben so concentrirte Mineralsäuren. Diese Erscheinungen hängen davon ab, dass sich durch Zersetzung der Jodstärke Hydriodsäure und Jodsäure bilden. RASPAIL gründete darauf die unstatthafte Annahme, dass die Bläuung der Stärke durch Jod von einem flüchtigen, in der Stärke anwesenden Körper herrühre. Blutlaugenkohle entfärbt die Jodstärke. Die von FRITZSCHE beschriebene und isolirte Verbindung besteht nach LASSAIGNE aus 41,79 Jod (2 At.) und 58,21 Stärke (1 At.). Je nachdem aber Stärke oder Jod im Ueberschusse sind, bilden sich Gemenge von verschiedenen Farbennüancen. Längere Zeit gekochte, mit Diastase oder mit Säuren behandelte Stärke färbt sich nur weinroth durch Jod. Diess hat jedoch seinen Grund nicht in einer Färbung des Gummis oder Zuckers, sondern nur in dem verdünnten und sehr aufgelösten Zustande des noch unzersetzten Stärkmehls; sobald die Umwandlung in Gummi und Zucker gänzlich vollendet ist, wirkt Jod gar nicht mehr färbend. — Mit **Brom** giebt die Stärke auch eine Verbindung, welche jedoch ausserordentlich leicht zersetzbar ist, daher auch die Erscheinungen beim Erwärmen in weit geringerem Grade zeigt, als Jodstärke. Diese gelbe Bromstärke kann man auf ähnliche Art isolirt darstellen, wie die Jodstärke. — Die Färbung des Stärkmehls durch Jod und Brom ist so characteristisch und so empfindlich, dass man diese Stoffe gegenseitig als Reagens auf einander anwendet. Es versteht sich, dass Jod und Brom, wenn sie gebunden vorkommen, nur dann durch

Stärke nachgewiesen werden können, wenn sie vorher durch Chlor in Freiheit gesetzt werden.

Alkalien wirken im verdünnten Zustande fast gar nicht ein; in concentrirter Kalilauge quillt das Stärkmehl sehr schnell auf und es entsteht eine durchsichtige, gallertartige Masse, welche in Wasser und Weingeist löslich und durch Säuren fällbar sein soll; im Kochen wird die Lösung braun und bei längerer Erhitzung bildet sich Oxalsäure.

In Wasser suspendirte Stärke wird gefällt von Baryt- und Kalkwasser, so wie von basischen Bleisalzen (besonders gut von einer mit Ammoniak bis zum Wiederklarwerden versetzten Bleizuckerlösung); die Niederschläge sind Verbindungen der Stärke mit der Basis. Die Stärke wird aus dem Wasser ferner gefällt durch Boraxlösung — jedoch nicht bei Anwesenheit einer freien Säure; ferner durch Galläpfelinfusion und durch Alkohol. Der Galläpfelniederschlag ist gelb, in kochendem Wasser löslich, giebt an Alkohol Gerbsäure ab. Stärkelösung soll etwas phosphorsauren Kalk auflösen können. Wenn man Stärke in einer Auflösung von Eisenoxydsalz tränkt, trocknet und dann in Blutlaugensalzlösung legt, wird sie blau, indem sich Berlinerblau bildet, und sich auf ähnliche Weise, wie auf dem vegetabilischen Faserstoffe beim Färben, befestigt.

Was nun die Zusammensetzung der Stärke anlangt, so kann wohl nach den übereinstimmenden Resultaten von Gay-Lussac, Berzelius, Brunner, Payen, Mulder kein Zweifel mehr sein, dass sie, bei 100° getrocknet, aus 44,9 C, 6,1 H, 49,0 O bestehe, also = $C_{12} H_{20} O_{10}$ sei. Payen hat sich sehr viel Mühe gegeben und sowohl die Stärke von Kartoffeln, Hirse, Bohnen, *Arrow-root*, als auch die Hüllensubstanz und vertheilbare Substanz für sich, als endlich die Resultate der Röstung des Stärkmehls u. s. w. untersucht. Er fand stets dieselben Zahlen. Nicht ganz so einig ist man darüber, ob jene Formel auch die des in den Verbindungen mit Basen enthaltenen Körpers sei, oder ob noch Wasser abgegeben werde. Berzelius fand in dem durch basisch essigsaures Blei gefällten Bleisalze nur 28 p. C. Bleioxyd. Diese Verbindung scheint ein Gemenge von Biamylat mit neutraler Verbindung zu sein, wenn man die obige Formel für Stärke beibehält. Payen suchte sich eine ganz bestimmte Verbindung darzustellen; es gelang ihm diess, indem er 10 Theile Stärkmehl mit 1200 Theilen Wasser bis 100° erhitzte, filtrirte, das Filtrat zum Kochen erhitzte, mit etwas Ammoniak versetzte und das Ganze dann in eine Lösung von 30 Th. Bleizucker in 200 Th. Wasser und 5 Th. Ammoniak schüttete. Es wurde so ein basisches Amylat gefällt, welches man bei Ausschluss der Luft mit kochendem Wasser auswusch, zwischen Filterpapier und dann neben Aetzkali im *Vacuo* trocknete. Diese Verbindung enthielt 58,9 Pb O, 19,7 C, 2,4 H, 19,0 O = $C_{12} H_{10} O_9 + 2$ Pb O. — Mulder glaubt seinen Versuchen nach, dass das bei

100° getrocknete Stärkmehl in höherer Temperatur nicht ohne Zersetzung noch mehr Wasser abgeben könne und hat dabei ganz recht; doch beweist er dadurch nicht, dass nun auch die in dem Bleisalze nach PAYEN enthaltene Verbindung $C_{12} H_{18} O_9$ kein Stärkmehl mehr sein könne.

b) Inulin (Helenin JOHN, Alantin, Menyanthin TROMMSDORFF, Elecampine HENRY, Dahline PAYEN, Datiscin) nennt man eine eigenthümliche Modification des Stärkmehls, welche sich in den Wurzeln vieler *Compositae*, z. B. *Angelica Archangelica*, *Inula Helenium*, *Anthemis Pyrethrum*, *Dahlia purpurea* (Georgine), *Helianthus tuberosus*, *Cichoreum Intybus*, *Leontodon Taraxacum*, ausserdem im *Colchicum*, dem Hanf und einigen Flechten (*Lichen fraxineus* und *fastigiatus*) findet, zu 3 — 12 p. C. — Die Bereitung geschieht im Allgemeinen so, dass man die Wurzeln zerreibt, auspresst, mit Wasser kocht, die Flüssigkeit kochend filtrirt, eindampft und erkalten lässt. Aus den Georginenwurzeln (nach MULDER aus diesen nicht) lässt sich das Inulin auch durch Auswaschen mit kaltem Wasser erhalten. Wenn das Pflanzeneiweiss die völlige Absetzung des Inulins hindert, muss man es durch Kochen coaguliren und abschäumen.

Das Inulin bildet ein äusserst feines weisses Pulver ohne Geruch und Geschmack, von einem spec. Gew. = 1,356. Es schmilzt über 100° unter Wasserverlust und färbt sich dabei etwas grau. Die geschmolzene Masse giebt an Alkohol einen Farbstoff ab und besteht dann aus Gummi. In der Hitze verhält sich Inulin wie Stärke, giebt aber kein brenzliches Oel. In kaltem Wasser löst es sich fast gar nicht, in kochendem reichlich zu einer schleimigen, nicht kleisterartigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten pulverförmiges Inulin absetzt. Durch längeres Kochen mit Wasser geht es in Gummi über. Heisser Alkohol soll etwas lösen, kalter Alkohol fällt aber die wässerige Lösung. Nach PAYEN's Betrachtungsweise würde sich also Inulin durch andere Cohäsionsverhältnisse vom Jod unterscheiden. Gegen verdünnte und concentrirte Säuren verhält es sich wie Stärke, ist aber noch leichter zersetzbar. Chlor wirkt nicht auf wässerige Inulinlösung; Jod giebt damit eine grüngelbe Verbindung; ist gleichzeitig Stärke vorhanden, so fällt die Färbung grün aus, in der Ruhe setzt sich aber blaue Jodstärke unter gelbem Jodinulin ab. Alkalien wirken wie auf Stärke; Barytwasser fällt Inulinlösung, nicht aber Kalk- und Strontianwasser. Gallustinctur fällt auch das Inulin. — Das Inulin der *Datisca* soll nach BRACONNOT krystallinisch, von süsslichem Geschmacke, in kochendem Alkohol gut löslich sein.

Die Zusammensetzung des Inulins ist erst neuerdings von MULDER untersucht worden, welcher sie genau so fand, wie bei der Stärke. Das Inulin scheint also nur auf mechanische Weise von der Stärke verschieden zu sein. DECANDOLLE fand auch, dass z. B. das Stärkmehl der *Typha* in seinem Verhalten zu Jod zwischen Stärke und Inulin inne stehe; RASPAIL

behauptet sogar, die Topinambure (*Helianthus tuberosus*) geben nur in Europa Inulin, auf den Antillen Stärke.

c) Moosstärke (Flechtenstärke, Lichenin), früher zu den Pflanzenschleimen gerechnet, namentlich von Berzelius untersucht, findet sich namentlich in der *Cetraria islandica*, aber auch einigen andern Flechten. Ihre Darstellung ist wegen einiger hartnäckigen Begleiter nicht ganz einfach. Man muss die zerhackte Flechte mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Kali (2 Theile in 18 Pfund Wasser) digeriren, die braune Flüssigkeit dann abfliessen lassen und den Rückstand mit Wasser maceriren, so lange dieses noch bitter schmeckt. Dann wird die Flechte zwei Stunden lang mit 9 Theilen Wasser gekocht, die Lösung kochend durchgeseiht, der Rückstand ausgepresst. Die klare Flüssigkeit bedeckt sich beim Erkalten mit einer Haut und gesteht zuletzt zu einer Gallerte, welche sich zusammenzieht und das Wasser fahren lässt; nach dem Trocknen bildet sie eine harte, schwarze Masse von glasigem Bruche. Durch Fällung der siedendheissen wässerigen Lösung mit Alkohol und Wiederauflösung des Niederschlags in kochendem Wasser erhält man die Moosstärke farblos und geschmacklos; der Moosgeruch geht nie ganz weg. — In der Hitze verhält sich die Moosstärke wie Stärke, von Alkohol und Aether wird sie gar nicht, von kaltem Wasser (in dem sie jedoch gallertartig aufquillt) wenig, von heissem Wasser in Menge gelöst; letztere Lösung giebt durch Concentration und Erkaltenlassen eine dicke runzliche Haut und zuletzt keinen eigentlichen Kleister, sondern eine gallertartige, durch freiwillige Contraction das Wasser auspressende Masse. — Jod soll die Moosstärke braungrün färben; Mulder beobachtete indessen, dass ein wässeriges Decoct des mit Kali ausgezogenen isländischen Mooses von Jod gebläut, der daraus durch Alkohol gefällte Niederschlag aber gar nicht verändert werde. Behandelt man das Moos nicht mit Kali, so wird das Decoct von Jod braungrün und setzt an der Luft einen gelbbraunen Niederschlag ab, über welchem eine blaue Flüssigkeit steht. Gegen Säuren, Aetzkali, Borax, Galläpfelinfusion verhält sich die Moosstärke wie gewöhnliche Stärke; von Barytwasser wird sie nicht gefällt, aber von basisch essigsaurem Blei.

Guerin-Varry gab an, dass die Moosstärke aus 39,3 C. 7,3 H, 53,4 O $= C_{10} H_{22} O_{10}$ bestehe. Mulder hat jedoch neuerdings gezeigt, dass sie ganz dieselbe Zusammensetzung habe, wie gewöhnliche Stärke.

Man hat noch einige besondere Arten der Stärke angenommen, welche aber entweder, wie das sogenannte holzige Stärkmehl von Saussure, nur sehr cohärentes gewöhnliches Stärkmehl, oder, wie das Hordein von Proust, und die sogenannte stärkeartige Faser, Gemenge von Stärke und Holzfaser sind, daher bei letzterer näher erwähnt werden sollen.

2) Gummi (*Gomme*, *Gum*) nennt man im Allgemeinen jede neutrale, stickstofffreie, nicht krystallisirbare, in Wasser zu einer schleimigen und klebrigen Flüssigkeit lösliche, durch Alkohol und basische Bleisalze, aber nicht durch Galläpfelinfusion fällbare, durch Jod nicht blau werdende, bei Behandlung mit Salpetersäure Schleimsäure liefernde Substanz. Der Unterschied vom Schleim beruht also eigentlich nur auf dem Verhalten zu Wasser. Das Gummi ist wohl in allen Pflanzensäften enthalten und fast noch verbreiteter als Stärkmehl; aus einigen Pflanzen fliesst es sogar freiwillig aus und erhärtet an der Luft. Gummi entsteht ferner bei der freiwilligen Zersetzung des Stärkekleisters, beim Rösten der Stärke, bei längerem Kochen der Stärke mit Wasser, bei Behandlung der Stärke mit Gerstenmalz oder Diastase, bei Behandlung der Stärke und der Holzfaser mit verdünnten Säuren. [In diesen letztern Fällen bildet das Gummi gewissermassen den Uebergang zum Zucker. Es ist bereits erwähnt worden, dass der Uebergang der Stärke in Gummi ein so allmähliger ist, dass man, wenn die aus neuern Untersuchungen hervorgehende Gleichheit der Zusammensetzung (die übrigens den Uebergang der Stärke in Gummi sehr natürlich erscheinen lässt) hinzu genommen wird, den eigentlichen Uebergangspunkt nur durch das Aufhören der Reaction gegen Jod und das Eintreten jenes eigenthümlichen Verhaltens gegen den polarisirten Lichtstrahl zu bestimmen vermag. Payen scheint seiner neuesten Arbeit zu Folge überhaupt das sogenannte aus Stärke entstandene Gummi nicht als wahres Gummi, sondern nur als äusserst aufgelockertes (*desagrégé*) Stärkmehl zu betrachten. Aber auch unter den einzelnen Gummiarten selbst giebt es eine Menge leiser Verschiedenheiten und Uebergänge; das eine Gummi kann künstlich in das andere übergeführt werden u. s. w., so dass im Gummi abermals ein Beweis dafür zu finden ist, dass die Hauptstoffe der organisirten Pflanze — Stärkmehl, Gummi, Holzfaser, Zucker — einerseits zwar eine merkwürdige Uebereinstimmung in dem allgemeinen quantitativen Verhältnisse der Elemente zeigen, andererseits aber nur durch veränderte Cohäsion und innere Anordnung der Atome eine ausserordentliche Verschiedenheit der Erscheinung anzunehmen fähig sind; ein Verhalten, welches sie eben zu Erfüllung ihres Zweckes am geschicktesten macht.

Wegen der Abweichungen der Eigenschaften im Einzelnen wird es auch hier nöthig sein, die einzelnen Arten besonders zu beschreiben, wobei im Allgemeinen angenommen werden kann, dass das von dem hauptsächlich untersuchten arabischen Gummi Gesagte auch von den andern Arten gilt, wenn nicht das Gegentheil angegeben wird.]

a) Arabisches Gummi (Senegalgummi, javanisches Gummi, *gum arabic*, *gomme arabique*, Arabin) quillt aus verschiedenen Arten von *Acacia* (oder *Mimosa*), kommt in verschiedenen Sorten aus Aegypten, Nubien und Arabien, vom Senegal und aus Ostindien zu uns. Es bildet unregel-

mässige, verschieden grosse Stücke, von weisser, gelblicher, zuweilen röthlicher Farbe, kleinmuschligem, glänzendem, zuweilen irisirendem Bruche; ist geruchlos, von fadem Geschmack, einem spec. Gew. = 1,316 — 1,482, in Wasser, mit Zurücklassung fremdartiger Unreinigkeiten, vollständig zu einer dünnen schleimigen Flüssigkeit auflöslich. Es verliert bei 100° 17 p. C. Wasser, besteht aber sonst durchaus aus wahrem Gummi. Eine etwa beim Verbrennen hinterbleibende Asche rührt nur von fremdartigen Einmengungen her; sonst sind die Produkte der Zerstörung durch Hitze die gewöhnlichen. Das Pulver ist weiss und hält sich an der Luft unverändert.

Gummi wird von Wasser langsam, aber vollständig zu einer schleimigen Flüssigkeit (*mucilago*) gelöst, deren Consistenz nach der Concentration verschieden ist und aus der sich suspendirte Pulver nur sehr langsam absetzen, aufgelöste Substanzen aber nicht krystallisiren. Die Lösung wird an der Luft allmählig sauer. Sie ist weniger schleimig als die der eigentlichen Schleime. Das polarisirte Licht dreht sie nach links. Alkohol und Aether wirken gar nicht lösend. — Chlorgas, in eine Gummilösung geleitet, soll nach Vauquelin Citronensäure, nach Simonin jedoch die bereits im ersten Abschnitte beschriebene Gummisäure erzeugen. Gummipulver absorbirt Chlor und zerfliesst damit zu einer braunen Flüssigkeit, aus welcher Wasser einen schwarzen Stoff fällt, welcher mit Schwefelsäure Salzsäure entwickelt. Aehnlich wirkt concentrirte Salzsäure. Jod wirkt gar nicht ein. Verdünnte Säure ebenfalls wenig. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das arabische Gummi in der Kälte erst in dieselbe Gummiart, wie sie durch Schwefelsäure aus Holzfaser erhalten wird; in der Hitze tritt Verkohlung und Zersetzung ein. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure hat ganz denselben Effect, wie bei der Stärke; es bildet sich Gummi, welches den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenkt, und Stärkezucker. Salpetersäure verwandelt das Gummi unter Entwicklung von Stickstoffoxyd zunächst in Schleimsäure, später in Oxalsäure und Zuckersäure. — Gummilösung wird von Aetzkali coagulirt, das Coagulum aber in Wasser wieder gelöst, aus der Lösung wird durch alkoholische Kalilauge Gummi-Kali gefällt. Auch die andern Verbindungen des Gummi mit Alkalien und Erden verhalten sich ähnlich. Borax bewirkt ebenfalls (nach Mulder nicht) eine gallertartige Verdickung der Gummilösung. Zucker soll die Lösung wieder flüssig machen, ebenso freie Säure und weinsaures Kali. Durch Digestion von Gummilösung mit Bleiglätte erhält man eine unlösliche, käsige Verbindung, welche auch durch basische (nicht neutrale) Bleisalze aus der Gummilösung gefällt wird. Salpetersaures Quecksilber erzeugt häufig mit Gummilösung eine pfirsichblüthrothe Färbung und Fällung, welche jedoch auch von beigemengtem Kleber herrühren kann. Eisenchlorid giebt mit concentrirter Gummilösung eine braune Gallerte; sehr verdünnte Eisenchloridlösung wird durch arabisches

Gummi gelb gefärbt und und weiss gefällt (nach Mulder nicht); eine tausendfach verdünnte Lösung des Gummi wird von schwefelsaurem Eisenoxyd nach längerem Stehen gelb gefällt, bei grösserer Concentration entsteht eine gelbe Gallerte. Diese letztere löst sich in Essigsäure und Alkalien auf, giebt durch Kochen mit Wasser an dieses viel Gummi und wenig Eisensalz ab. Kieselflüssigkeit fällt Gummilösung, selbst sehr verdünnte. Andere Metallsalze wirken nicht ein.

[Das Senegalgummi ist von dem ächten arabischen Gummi durch grössere Stücke, grossmuschlichen Bruch und einfachen Glasglanz verschieden; seine wässerige Lösung wird nach Mulder von Alkohol, Borax und kieselsaurem Kali gar nicht gefällt, von schwefelsaurem Eisenoxyd röthlich coagulirt, von Eisenchlorid, salpetersaurem Quecksilberoxydul und basisch essigsaurem Blei weiss gefällt, von Galläpfelinfusion getrübt. — Ganz so verhält sich javanisches Gummi, nur dass das Coagulum mit schwefelsaurem Eisenoxyd röther und träber ist.]

Das natürliche Gummi (Arabin) ist vielfach analysirt worden; Gay-Lussac, Gorgel, Berzelius fanden 42,5 C, 6,6 H, 50,9 O, was der Formel $C_{12} H_{22} O_{11}$ entspricht. Mulder fand jedoch nach übereinstimmenden Analysen des bei 130° getrockneten arabischen, javanischen und Senegal-Gummis ein Atom Wasser weniger, nämlich 45,1 C, 6,1 H, 48,8 O = $C_{12} H_{20} O_{10}$. Eben so war das Gummi in dem Bleisalze zusammengesetzt. Die Zusammensetzung kommt hiernach mit der des Stärkmehls überein.

b) Kirschgummi ist, wie bereits erwähnt, ein Gemenge von Gummi und Schleim und von Aussen dem arabischen Gummi sehr ähnlich. Es löst sich nicht vollständig in Wasser; die Lösung wird von Alkohol, langsam auch von Bleiessig gefällt, von Zinnchlorid coagulirt, von schwefelsaurem Eisenoxyd, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Galläpfelinfusion nicht gefällt.

(c) Natürliches, nicht freiwillig ausschwitzendes Gummi wird aus den meisten Pflanzentheilen erhalten, wenn man sie vorher mit Aether und Alkohol oder nur Alkohol erschöpft und dann mit kaltem Wasser auszieht, wobei das Stärkmehl zurückbleibt. Es ist sehr natürlich, dass das so erhaltene Gummi nicht ganz rein ist und daher mannichfache Abweichungen der Reactionen zeigt, welche hier alle aufzuführen vergebliche Mühe wäre. Oft sind Schleim und andere Stoffe (z. B. lange Zeit das Saponin) mit Gummi verwechselt worden.

d) Künstliches Gummi durch Röstung der Stärke; durch Ausziehung der gelbbraun gerösteten Stärke (*leiocome*) mit Wasser erhalten, wobei fast nichts zurückbleibt. Rothgelb, leicht pulverisirbar, giebt an Alkohol etwas brenzliches Oel ab. Giebt mit verdünnter Schwefelsäure keinen Zucker, mit Salpetersäure keine Schleimsäure, fällt kieselsaures Kali nicht

und verhält sich sonst zu Reagentien, wie Stärke. Von Jod wird seine Lösung purpurroth. Soll nach PAYEN noch 2,5 p. C. Wasser enthalten, und dann mit Stärke ganz gleiche Zusammensetzung zeigen, überhaupt nur Stärke von anderer Cohäsion sein.

e) Künstliches Gummi durch Zersetzung des Stärkekleisters. Zieht man zersetzten Stärkekleister mit Wasser aus und fällt die Lösung durch Alkohol, so erhält man ein in Wasser leicht lösliches, durch Jod, Bleiessig, Galläpfelinfusion nicht veränderliches Gummi.

f) Künstliches Gummi durch Kochen des Stärkmehls mit reinem oder alkalischem Wasser, ist nach PAYEN nur sehr aufgelockerte Stärke; wird daher auch von Jod purpurroth.

g) Künstliches Gummi durch Behandlung von Arabin mit Schwefelsäure (Gummidextrin) ist vom folgenden nur dadurch verschieden, dass es mit Salpetersäure Schleimsäure liefert.

h) Künstliches Gummi durch Behandlung von Holzfaser und Stärke mit Schwefelsäure. Holzfaser giebt nur bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte, Stärke auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Gummi. In jedem Falle muss aus der erhaltenen Flüssigkeit die überschüssige Schwefelsäure durch ein Blei- oder Barytsalz entfernt werden, ehe man abdampft. Im erstern Falle enthält das Gummi ein unterschwefelsaures Salz beigemengt. Im letztern Falle entsteht gewöhnlich auch etwas Zucker, in welchen das Gummi auf diese Art am Ende ganz übergeht. Die Lösung dreht bei vorwaltendem Gummi den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, bei vorwaltendem Zucker nach links. Ist noch unzersetzte Stärke vorhanden, so wird Jod purpurroth gefärbt. Stets bildet sich ein Absatz von holzartigem Stärkmehl. Der Uebergang, welcher einer besondern Erklärung bei der bekannten Zusammensetzung beider Stoffe nicht bedarf, findet nach BIOT und PERSOZ erst bei circa 90° Statt; das Stärkmehl löst sich zwar schon früher in der verdünnten Säure, aber erst bei der erwähnten Temperatur bleibt die Lösung auch nach dem Erkalten flüssig.

i) Künstliches Gummi durch Behandlung von Stärke mit Diastase oder Gerstenmalz (Dextrin). Es ist bereits erwähnt worden, dass Stärke durch Diastase in Gummi und Stärkezucker übergeführt wird. Auch hier ist Gummi jedenfalls das erste Produkt und es ist sogar erst in der neuern Zeit die Möglichkeit nachgewiesen worden, auf diesem Wege das Stärkmehl vollständig in Zucker zu verwandeln. Es ist indessen hier nicht leicht möglich, die beiden Produkte scharf zu trennen, daher denn die erhaltene Flüssigkeit (im Grossen bereitet Dextrinsyrup genannt) stets ein Gemenge von Zucker und Gummi enthält. Obgleich bei Vergleichung der Zusammensetzung der hier concurrirenden Stoffe erhellt,

dass sich Stärkmehl ganz vollständig und nur unter Aufnahme von etwas Wasser, ohne dass die Diastase selbst anders als katalytisch wirkt, in Gummi und Stärkezucker verwandeln kann, daher auch das Produkt des Processes eigentlich etwas mehr wiegen muss, als das angewendete Stärkmehl, so wird doch in Praxi dieses Verhältniss durch mannichfache Einflüsse afficirt.

Damit nämlich die katalytische Einwirkung der Diastase möglichst vollständig vor sich gehe, ist zuvörderst nöthig, dass die Diastase ihre volle Wirksamkeit habe; diese geht aber sehr leicht verloren, wenn man Diastase oder Gerstenmalz mit Wasser längere Zeit an der Luft stehen lässt (wobei indessen eine Gährung nicht eintritt) oder wenn man sie auf zu hohe Temperaturen erhitzt. Ferner ist eine gewisse Menge von Wasser nöthig und ein gewisses Verhältniss der Diastase zu dem umzuwandelnden Stärkmehl. Ein Kleister aus 1 Th. Stärkmehl mit 10 Th. Wasser von 70° bereitet, wird durch $\frac{1}{100}$ Diastase zwar flüssig, aber selbst nach längerer Erhitzung auf 70° verschwindet die Jodreaction nicht ganz, was erst durch Verdoppelung der Diastase erreicht wird. Dubrunfaut erlangt mit 100 Stärkmehl, 25 Gerstenmalz und 4500 Wasser 90 p. C. Zucker. Bei Temperaturen unter 65° und bei geringerer Wassermenge gelingt zwar die Verflüssigung des Stärkekleisters durch angemessene Menge von Diastase auch, es bildet sich aber immer weniger Zucker; unter 0° wird nur Gummi gebildet. Erhitzung zum Kochen unterbricht die Wirkung der Diastase. Gas wird in keinem Falle entwickelt und Luftzutritt ist nicht erforderlich.

Die erhaltenen Flüssigkeiten sind also stets Gemenge von Zucker und Gummi in verschiedenen Verhältnissen. Wenn man 100 Stärkmehl mit 400 Th. kaltem Wasser anrührt, dann in 2000 Th. kochendes Wasser schüttet, den erhaltenen Kleister auf 65° abkühlt und mit 2 Th. Diastase (oder 25 Th. Gerstenmalz) versetzt, umrührt, 2 Stunden lang auf 65° erhitzt, so erhält man die zuckerreichste Flüssigkeit, welche schnell bei niederer Temperatur abgedampft wird und den Zucker ziemlich leicht krystallisiren lässt. Fast nur Gummi erhält man, wenn man 6 — 10 Th. Malz mit 400 Th. Wasser von 25 — 30° anrührt, auf 60° erhitzt, dann in kleinen Mengen 100 Th. Stärkmehl hineinrührt, auf 70° erwärmt, bis die Masse ganz flüssig geworden ist, dann durch schnelle Erhitzung zum Kochen den Process unterbricht, filtrirt und abdampft. — Von beigemengtem Zucker lässt sich das Dextrin stets durch heissen Alkohol befreien, worauf man in Wasser von 75° auflöst, mit Thierkohle behandelt, filtrirt und abdampft. — Das Dextrin ist weiss, geruch- und geschmacklos, in dünnen Schichten durchsichtig, zuweilen von schwach saurer Reaction; bei 100° wird es weich, bei 130° färbt es sich gelblich unter Wasserverlust, aber erst bei 225° tritt Zersetzung ein. Es verändert sich nicht an der Luft, löst sich leicht in Wasser, ein wenig in Holzgeist und in Weingeist, in Alkohol und Aether gar nicht.

Jod wirkt nicht darauf; Salpetersäure giebt keine Schleimsäure. Durch Diastase wird das Dextrin völlig in Stärkezucker übergeführt. Die wässerige Lösung wird von Alkohol gefällt, nach Guerin-Varry nicht von Barytwasser, Kalkwasser, Bleiessig, salpetersaurem Quecksilber. Payen fand aber, dass es von den drei erstern gefällt werde. Der Bleiniederschlag wird am besten erhalten durch Anwendung einer mit Ammoniak versetzten Bleizuckerlösung. Er ist in Essigsäure löslich; bei Ueberschuss der Bleilösung enthält er 57,8 p. C. Bleioxyd, ist also basisch; wenn man aber die Bleilösung in der Kälte zur Dextrinlösung setzt, bis der Niederschlag sich nicht wieder auflöst, erhält man eine neutrale Verbindung mit 40 p. C. Bleioxyd, welche jedoch beim Waschen und durch die Kohlensäure der Luft schnell zersetzt wird. Weingeistige Dextrinlösung wird von einer Auflösung des Baryts in Holzgeist gefällt. Der bei gehöriger Vorsicht getrocknete Niederschlag giebt erst bei 180° alles Wasser ab und enthält dann 31,8 p. C. Baryt. — Payen, der dieses Dextrin vom Stärkmehl nicht unterscheidet, fand in der bei 180° getrockneten basischen Bleiverbindung 59,1 Pb O, 19,2 C, 2,4 H, 19,3 O = $C_{12} H_{18} O_9$ + 2 Pb O. Es gilt hierüber dasselbe wie über Payen's Analysen der Stärke. Mulder glaubt nicht, dass die bei so hoher Temperatur getrocknete Bleiverbindung ganz unzersetzt sei, bleibt also bei der Formel $C_{12} H_{20} O_{10}$ für wasserfreies Gummi. Die Isomerie des Stärkmehls und Gummis bleibt aber in beiden Fällen unbestreitbar.

3) Zucker (*Saccharum*, *Sucre*, *Sugar*), nennen wir bei der von uns für besser gehaltenen Beschränkung des Begriffs jede im reinen Zustande farblose, krystallisirbare, in Wasser und Weingeist lösliche, süss schmeckende, nicht flüchtige, stickstofffreie Substanz, welche durch Zusatz von Hefe (und andern stickstoffigen Substanzen) und Wasser bei bestimmten Temperaturen in Alkohol und weiterhin in Essigsäure übergeht (gährt) und deren Auflösung den polarisirten Lichtstrahl nach links dreht.

Es sind namentlich zwei verschiedene Species von Zucker zu unterscheiden, welche auch durch den Wassergehalt verschieden sind. Die eine ist leichter krystallisirbar, leichter durch Säuren, schwerer durch Alkalien sichtbar und kann nicht künstlich gebildet werden, man nennt sie von ihrem hauptsächlichsten Vorkommen Rohrzucker. Die andere Art krystallisirt schwerer und weniger deutlich, wird leichter von Alkalien, als von Säuren zersetzt, kommt zwar auch natürlich vor, bildet sich aber auch künstlich auf verschiedene Weise aus Holzfaser, Stärke, Gummi und Rohrzucker; man nennt sie von ihren hauptsächlichsten Arten des Vorkommens bald Stärkezucker, bald Traubenzucker, bald Harnzucker.

a) Rohrzucker (*Saccharum album*, *Sucre de canne*, *common sugar*). Diese Species des Zuckers kommt in kleinen Mengen sehr häufig in der Natur vor; in grössern, der Darstellung würdigen Quantitäten jedoch in verhält-

massmässig wenigen Pflanzen, nämlich im Zuckerrohr, dessen ausgepresster Saft 10—13 p. C. Zucker enthält; im Zuckerahorn, dessen freiwillig ausfliessender Saft nur circa 2 p C. Zucker liefert; in der Zuckerrunkelrübe, deren Pressaft 7—10 p. C. Zucker zu enthalten pflegt. Nur diese drei Pflanzen sind in der That zu fabrikmässiger Darstellung des Zuckers benutzt worden. In keinem Falle lässt sich aus dem Safte die ganze Menge des darin enthaltenen Zuckers im Grossen krystallisirt gewinnen, denn die verschiedenen Processe, welchen man den Saft zu Entfernung der fremden Stoffe unterwerfen muss, verändern stets eine grössere oder geringere Menge Zucker dergestalt dass er nicht mehr krystallisiren kann. Diese nicht mehr krystallisirenden Zuckerauflösungen sind die Melassen, zuweilen auch Syrupe genannt, welcher letztere Name aber jeder concentrirten Zuckerauflösung zukommt. Die Zuckerfabrikation ist ein so umfänglicher Gegenstand, dass wir hier über die Darstellung des Zuckers im Grossen nur einige allgemeine Andeutungen geben können, über das Specielle auf Lehrbücher der technischen Chemie verweisend. Da der ausgepresste Saft der zuckerhaltigen Pflanzen meist stickstoffhaltige Bestandtheile enthält, welche beim Stehen des nicht hinlänglich concentrirten Saftes an der Luft schnell Gährung einleiten, deren Folge Zerstörung des Zuckers ist; da ferner der Zucker sowohl durch freie Säuren — welche sich theils schon im Safte vorfinden, theils durch die Gährung gebildet werden, als durch längere oder zu weit getriebene Erhitzung zersetzt und unkrystallisirbar gemacht wird, so ist bei allen Methoden die Hauptsache, den Saft so schnell wie möglich von jenen Beimengungen zu befreien, die Wirkung der freien Säure zu hemmen und mit möglichster Vermeidung nachtheiliger Einwirkung der Hitze den Zucker zur Krystallisation zu bringen. Auf diesen Grundprincipien beruhen alle Darstellungsmethoden, nicht alle aber erfüllen diese Bedingungen auf gleich vollkommene Weise.

Das Zuckerrohr wird bekanntlich in Ostindien, Westindien und den südlichen Staaten der Union im Grossen gebaut. Es liefert durch Auspressen, welches allgemein zwischen Walzen geschieht, circa die Hälfte seines Gewichts (obgleich sich bei bessern Pressen über 80 p. C. gewinnen liessen) eines Safts, der 11—13 p. C. Zucker, ausserdem Pflanzeneiweiss, Stärke, Farbstoff und eine freie Säure enthält, welche Essig- oder Citronensäure (?) zu sein scheint. In Westindien wird der von der Presse kommende Saft sogleich mit $\frac{1}{2}$—1 p. C. Kalkmilch (je nach dem erfahrungsmässig zu bestimmenden Erforderniss) vermischt, auf 60—70° erhitzt, das aus Eiweiss, Kleber u. s. w. in Verbindung mit Kalk bestehende oben auf schwimmende Coagulum entfernt und der geklärte Saft abgezogen. Der geklärte Saft wird schnell unter steter Entfernung des sich noch bildenden Schaums abgezogen und nun in flache Gefässe zum Erkalten gebracht. Während des Erkaltens rührt man um und der Zucker schiesst in Körnern an, welche getrocknet

und den gelblichen, klebrigen Rohzucker (Moskovade, *raw sugar*) bilden. Nach vollendeter Krystallisation wird durch Oeffnung der am Boden des Krystallisationsgefässes angebrachten Zapfen der schwärzliche, sehr süsse aber nicht krystallisirbare Syrup (Melasse) abgelassen. Auf französischen Pflanzungen wird der bis zur Krystallisation eingedickte Saft häufig in konische, thönerne, an der Spitze mit einem durch einen Pfropf verschlossenen Loche versehene Formen gefüllt und, mit der Spitze nach unten hingestellt. In diesen Formen lässt man den Zucker anschiessen, wobei man durch Umrühren (Stören) die Krystallisation dergestalt hindert, dass sich nur Körner bilden können; darauf öffnet man die Spitze, lässt den Syrup abfliessen und bedeckt nun den Boden der Zuckermasse mit einer Schicht feuchten Thones, welche allmählig ihr Wasser durch den Zucker hindurch abfliessen lässt und so den gefärbten Syrup verdrängt. Solcher etwas reinerer und weisserer Zucker heisst einmal gedeckter Rohzucker (*Terris*, *Farin*). — Alle diese Rohzucker sind indessen noch nicht rein und werden, grösstentheils erst in Europa, raffinirt, um ihnen die Farbe und den unangenehmen Beigeschmack zu rauben. Dieses Raffiniren besteht nun im Allgemeinen in ein- oder mehrmaligem Wiederauflösen des Zuckers in reinem oder kalkhaltigem Wasser, Aufkochen mit Eiweiss (Ochsenblut, Milch), Entfernen des entstehenden Coagulums, Filtriren des Safts durch Thierkohle, Einkochen und Krystallisirenlassen in thönernen Formen, wo der Zucker auch noch mit Thon oder auf analoge Weise gedeckt wird. Je nach dem Grade der Reinheit heisst der Zucker dann Melis, Raffinade, Canarienzucker u. s. w. Wird die Krystallisation durch Rühren nicht gestört, sondern sich selbst überlassen und durch ausgespannte Fäden befördert, so schiesst der Zucker in grossen Krystallen als Candiszucker an, je nach der Reinheit des Syrups mit weisser oder gelber Farbe. Auf das Abdampfen, welches in den Colonien durchgängig über freiem Feuer geschieht, verwendet man in den Raffinirен besondere Sorgfalt, um diesen Process zugleich möglichst schnell, bei möglichst geringer Temperatur und mit möglichster Holzersparung auszuführen. Zu diesem Ende sind eine Menge von Abdampfapparaten angegeben worden, welche alle entweder auf dem Princip der Vergrösserung der Oberflächen, oder auf Anwendung des luftleeren oder luftverdünnten Raumes, oder endlich auf dem Einblasen von Luft beruhen und ihren Zweck bald mit, bald ohne Wasserdampfheitzung erreichen. Trotz aller Vorsicht erleidet indessen der Zucker auch in den Raffinerien noch Verluste, und es fallen daher auch hier unkrystallisirbare Syrupe und Melassen ab. — In Ostindien wird nach Thomson der Zuckersaft häufig zuerst filtrirt, mit etwas Kalk zur Krystallisation eingekocht, krystallisirt, vom Syrup durch Abtropfen und Auspressen befreit, wieder aufgelöst, mit Milch geklärt und abermals krystallisirt; wodurch ein schon einigermassen reines Produkt erlangt wird.

Die Darstellung des Zuckers aus dem im Frühjahre abgezapften Safte des Ahorns ist sehr einfach und im Grossen nur in Nordamerika eingeführt. Man braucht den Saft nur möglichst schnell nach dem Ausfliessen (da er schnell gährt) geradezu zur Krystallisation einzudampfen und die Krystallisation in Formen, wie oben angegeben, vorzunehmen. Das gelbe, noch unreine Produkt wird gewöhnlich ohne weitere Raffination verbraucht. In Deutschland ist der Saftertrag des Zuckerahorns zu ungewiss, um, bei dem geringen Zuckergehalte, im Grossen günstige Resultate zu versprechen.

Dagegen ist die wichtigste Zuckerpflanze für Europa, namentlich den mittlern Theil desselben (Nordfrankreich, Deutschland) die unter dem Namen der Zuckerrunkelrübe bekannte Varietät *) der Runkelrübe. Marggraff versuchte zuerst ihre Benutzung im Grossen; die in Deutschland wenig gepflegte Sache wurde von den Franzosen lebhaft aufgenommen, zur Zeit der Continentalsperre besonders gepflegt, und so wurde in den letzten 20 Jahren die Runkelrübenzuckerfabrikation von Frankreich aus in sehr vervollkommenter Gestalt von neuem in Deutschland eingeführt; und seitdem auch bei uns wesentlichen Verbesserungen unterworfen. Die Ausbildung dieses Industriezweiges ist eine noch immer fortschreitende und daher auch immer noch Vermehrung der bereits bedeutenden Anzahl von Methoden zu erwarten. Es kann daher hier von einem speciellen Eingehen nicht die Rede sein. — Die Zuckerrunkelrüben enthalten 88 – 90 p. C. Saft und darin 8 — 11 p. C. Zucker; doch variiren diese Grössen natürlich sehr nach den Bedingungen, unter welchen die Rübe wuchs. Ausser dem Zucker enthält der ausgepresste Rübensaft viel Schleim (Pectin), Eiweiss und Ammoniaksalze, durch deren freiwillige Zersetzung an der Luft bald freie Säuren gebildet werden, die dann weitere Zersetzungen des Saftes veranlassen. Man ist also im Allgemeinen darüber einig, dass aus dem gewonnenen Safte die Bestandtheile entfernt werden müssen. Der dazu nöthige Process ist die Läuterung. Diese geschah nun sonst sehr häufig so, dass man erst Schwefelsäure zusetzte, um Eiweiss zu fällen, dann durch geringen Kalküberschuss die Schwefelsäure sammt der Gallertsäure und den Säuren der Ammoniaksalze niederschlug, oder dass man unmittelbar mit sehr viel Kalk läuterte und den Kalküberschuss durch Schwefelsäure entfernte. Jetzt wird wohl allgemein jeder Saft nur mit einem Kalkzusatze geläutert, welcher gerade die geringe, zum Gelingen durchaus nöthige alkalische Reaction hervorbringt. Ueber die weitere Verarbeitung des geläuterten Saftes gilt dasselbe wie beim Rohrzucker, nur dass

*) Es sind deren eigentlich mehrere, namentlich die kleine gelbe französische von *Castelnaudary* und die weisse schlesische.

Anm. des Uebers.

man hier durch Anwendung besserer Apparate, Filtriren durch Kohle *), Decken des Zuckers in der Regel gleich von Anfange herein ein verbrauchswürdiges Produkt erzeugt, welches für die meisten Zwecke keiner weitern Raffination bedarf. Die Hauptdifferenzen der Methoden liegen in der Art der Saftgewinnung; man kann sich aber nicht rühmen durch irgend eine bis jetzt den Saft so vollständig ausgezogen zu haben, dass man, die unvermeidlichen Zuckerverluste bei der weitern Verarbeitung mit eingerechnet, mit Sicherheit mehr wie 6—7 p. C. krystallisirten Zucker gewonnen hätte. Die Mehrzahl der Fabriken reibt die Rüben zu Brei und presst diesen mittels starker hydraulischer oder Schraubenpressen ab. Andere laugen die in Scheiben, Würfel oder Bänder zerschnittenen Rüben durch kaltes oder kochendes Wasser aus, wobei man durch gehörige Anordnung der Apparate Sorge trägt, dass sich das Wasser so viel als möglich sättige. Diese Macerationsmethoden, wie man sie nennt, scheinen aber nie einen eben so concentrirten Saft liefern zu können, als die Pressung, haben also auch mehr Flüssigkeit zu verdampfen; dafür ist der Saft reiner und leichter zu läutern. Endlich kann man auch die Rüben bei höchstens 50° trocknen, dadurch Eiweiss und Pectin in Wasser unlöslich machen und auch, wegen Verringerung des Rübenvolumens, bei späterer Ausziehung mittels Wasser sehr concentrirte und reine Säfte erlangen, welche vielleicht gar keine Kalkläuterung bedürfen.

Im Allgemeinen ist also keine der mitgetheilten Verfahrungsarten im Stande, den Zucker aus den Pflanzen vollständig und chemisch rein auszuziehen. Diess hat seinen Grund theils in mechanischen Hindernissen, welche sich nicht durchaus überwinden lassen, theils in dem besonderen Verhalten des Zuckers zu Luft, Wärme, Säuren, Alkalien u. s. w., welches unten genauer beschrieben und dabei auf die Verhältnisse der Zuckerfabriken Rücksicht genommen werden wird. Um den Zucker aus einer Substanz vollständig auszuziehen, also auch für anzustellende Proben, muss man die zu untersuchende Substanz bei einer 100° nicht erreichenden Temperatur trocknen, fein pulverisiren, mit kochendem Weingeist ausziehen und aus der Lösung den Zucker anschiessen lassen. Aus Flüssigkeiten erhält man den Zucker durch ähnliche Behandlung nach vorgängigem Abdampfen. — Von den käuf-

---

*) Nämlich Knochenkohle; Holzkohle wirkt hier weit weniger günstig, was allerdings auf einen chemischen Einfluss der in der Knochenkohle enthaltenen Kalksalze hindeutet. Ueber die eigentliche Wirkung der Kohle bei der Zuckerfabrikation ist man noch nicht im Klaren; Lüddensdorff sucht sogar neuerdings zu zeigen, dass sie nicht ganz vortheilhaft wirke. Man vergleiche darüber das später über das Absorptionsvermögen der Kohle beizubringende und die Handbücher der technischen Chemie.

Anm. des Uebers.

lichen Zuckerarten ist der feinste weisse Hutzucker *), namentlich aber der in farblosen, durchsichtigen Krystallen angeschossene weisse Candis fast vollkommen rein. Durch Wiederauflösen in heissem Weingeist und Krystallisirenlassen kann er leicht nochma's gereinigt werden. Von diesem Zucker gelten die im Folgenden aufzuführenden Eigenschaften.

Der Zucker schiesst aus seiner gesättigten wässerigen Lösung in grossen, harten, durchsichtigen und farblosen Krystallen an; bei gestörter Krystallisation in Körnern; sein spec. Gew. ist = 1,6065, er riecht nicht und schmeckt rein süss. Beim Stossen im Dunkeln phosphorescirt er etwas. An der Luft hält er sich im trocknen Zustande ganz unverändert. Die Krystalle enthalten Wasser, welches nur bei Verbindung mit Basen vollständig abgegeben wird. In der Wärme schmilzt der Zucker zuerst ohne Veränderung; bei etwas höherer Temperatur (200°) färbt er sich gelb und braun und heisst dann Caramel. Nach Peligot geht der Rohrzucker gleich über der Schmelztemperatur erst in Stärkezucker über; die weitere Zersetzung ist nur von Wasserentwickelung begleitet; das Wasser enthält nur Spuren von Essigsäure und Brenzöl. Bei 220° verwandelt sich der Zucker fast ganz in eine schwarze, geschmacklose, in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche, durch Barytwasser und ammoniakalische Bleizuckerlösung fällbarer Substanz, welche aus 47 C, 6 H, 45 O besteht — wie wasserfreier Rohrzucker. Bei weiterer Erhitzung verkohlt auch diese Substanz unter Wasserentwickelung vollständig. Durch trockne Destillation liefert der Zucker saures Wasser, Brenzöl **), Kohlenwasserstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Kohle. Bei Kalkzusatz erscheinen nach Fremy unter den Destillationsprodukten auch Aceton und Metaceton.

Rohrzucker löst sich in allen Verhältnissen in Wasser; nach Niemann hat eine Lösung bei 5 p. C. Zuckergehalt ein spec. Gew. = 1,0179, bei 70 p. C. = 1,343; von 5 zu 5 p. C. steigt das spec. Gewicht um 0,02 bis 0,03. Die wässerige Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links. Weingeist löst den Zucker um so schwerer, je concentrirter er ist; absoluter Alkohol wirkt daher fast nur in der Wärme lösend. — Eine reine Zuckerlösung hält sich zwar bei gewöhnlicher Temperatur und Abwesenheit stickstoffhaltiger Substanzen unverändert. Hineingefallener Staub u. s. w. leiten aber

*) Welcher keineswegs Kalk enthält, wie man oft glaubt. Anm. des Uebers.

**) Thomson führt nach Cruikshank unter den Destillationsprodukten des Zuckers auch Brenzschleimsäure auf. Cruikshank's *pyromucic acid* ist jedoch keineswegs unsre Brenzschleimsäure, sondern ein allgemeiner Name für das bei allen trocknen Destillationen erscheinende brenzölhaltige saure, meist nur essigsäurehaltige, Wasser. Anm. des Uebers.

bald die Zersetzung ein. Kleber, Hefe, Eiweiss u. s. w. zu einer Zuckerlösung gesetzt, bewirken bei geeigneter Temperatur wahrscheinlich zuerst eine Verwandlung des Rohrzuckers in Stärkezucker und dann ein Zerfallen des letztern in Weingeist und Kohlensäure; weiterhin wird die Flüssigkeit durch Zersetzung des Weingeistes auch sauer. Unterbricht man diese Zersetzung — die Gährung —, so findet man statt des Rohrzuckers Traubenzucker in der Flüssigkeit; die Gährung scheint also nur dem Traubenzucker eigenthümlich zu sein.

Wenn man Zucker in Wasser auflöst, welches mit etwas Hefe gekocht wurde, so tritt, wegen unzureichender Menge des Ferments eine andere Zersetzungsweise ein, bei welcher der Zucker ebenfalls erst in Stärkezucker übergeht, dieser aber weiterhin nur wenig oder keinen Weingeist, sondern Mannit (s. d.), eine dem Dextrin ähnliche Substanz und Milchsäure liefert. Ueber diese Zersetzungsprocesse sehe man den Abschnitt von der Gährung. — Durch längere Erwärmung bis 100° und darüber erleidet eine Zuckerlösung eine eigenthümliche Zersetzung, in Folge welcher sie sich färbt und nicht mehr krystallisirt; man nennt sie dann Syrup. Beim Abdampfen giebt ein solcher Syrup eine harte, durchscheinende, in Weingeist leicht lösliche, dunkelbraune, an der Luft feucht werdende Masse. Man sieht häufig diesen nicht krystallisirbaren, aber übrigens die meisten Eigenschaften des Rohrzuckers theilenden Zucker für eine besondere Art des Zuckers an, welche auch in manchen Pflanzen, die keinen krystallisirbaren Zucker liefern, so wie neben dem Rohrzucker in dem Zuckerrohre und den Rüben schon gebildet vorkommen soll. Dieser sogenannte Schleimzucker ist aber wohl ein Gemenge unzersetzten Rohrzuckers mit fremden Stoffen oder Zersetzungsprodukten, welche die Färbung und Unkrystallisirbarkeit, wohl auch die besondere Gährungsfähigkeit des Syrups bedingen. Wenigstens würde es noch eines besondern Nachweises bedürfen, dass er eine eigne Art constituire. Berzelius unterscheidet durch Hitze gebildeten Schleimzucker ausdrücklich von dem natürlichen, nur durch beigemengtes Gummi u. s. w. an der Krystallisation verhinderten. Der Unterschied liegt indess lediglich in der Art der Verunreinigungen. Nach den Untersuchungen von Malaguti bildet sich bei der Erhitzung einer concentrirten Zuckerlösung auf 110° und darüber neben sogenanntem Schleimzucker auch Traubenzucker.

Chlorgas wirkt nicht auf trocknen Zucker, selbst bei 100°, nach Liebig; nach andern soll der gepulverte Zucker durch Chlor in eine braune, zerfliessliche, salzsäurehaltige Masse übergehen. Schmelzender Zucker wird von Chlor unter Salzsäurebildung und Hinterlassung einer chlorhaltigen Kohle zersetzt. Auf Zuckerlösung wirkt Chlor nach Simonin ähnlich wie auf Gummi (s. d.). Jod färbt Zucker nicht. Concentrirte Salpetersäure giebt mit Rohrzucker Oxal- und Zuckersäure; nach einigen auch, durch Zersetzung

der Salpetersäure Stickstoff, Stickstoffoxyd, Blausäure, Kohlensäure, Essigsäure. Schwefelsäure und Braunstein, mit Zucker erhitzt, bewirken die Bildung von Ameisen- und Kohlensäure. Uebermangansaures Kali giebt mit Zucker Manganhyperoxydhydrat und oxalsaures Kali. Die leicht reducirbaren Metalloxyde werden durch Kochen mit Zuckerlösung reducirt und der Zucker verliert dabei seine Krystallisationsfähigkeit. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt den Zucker (wobei jedoch nicht reine Kohle, sondern, wie unter ähnlichen Umständen überhaupt, humusähnliche Produkte entstehen); dabei entwickelt sich keine schwefelige Säure, und wenn man nicht erwärmt, ist das Produkt anfangs noch ganz in Wasser auflöslich. Verdünnte Säuren, auch stärkeren organischen, haben nach den Untersuchungen von Malaguti und Bouchardat im Allgemeinen eine solche Wirkung auf Rohrzucker, dass sie ihn erst in Traubenzucker *) und letztern bei verlängerter Einwirkung in Humin überführen; bei Luftzutritt entsteht dabei unter Sauerstoffabsorption auch Ameisensäure. Dabei wirken die Säuren theils nach ihrer Menge, theils aber auch nach ihrer Natur verschieden energisch. Salpeter- und Schwefelsäure wirken am schnellsten, Phosphor- und Arseniksäure sogar langsamer, als Wein- und Oxalsäure. Die Säuren selbst werden nicht verändert. Bouchardat unterscheidet mehrere Zwischenstufen dieser Contactwirkung, indem er nachweist, dass Schwefelsäure den Rohrzucker zuerst in einen süssen unkrystallisirbaren Zucker von derselben Art (aber ungefärbt), wie er durch Kochen der Zuckerlösung entsteht, dann in krystallisirbaren Traubenzucker, dann wieder in einen braunen, bittern, unkrystallisirbaren Syrup (den Hauptbestandtheil der Melassen) und zuletzt in Humin verwandle. Diese Zwischenstufen, welche an der Bildung unsrer Syrupe und Melassen offenbar den grössten Antheil haben und die verschiedenen Eigenschaften derselben durch ihre verschiedene Menge bedingen, sind indess wohl keine bestimmten Verbindungen. Auch durch längere Erwärmung mit Traubenzucker wird Rohrzucker in letztern übergeführt.

Gegen Alkalien verhält sich der Rohrzucker im Allgemeinen wie eine Säure und wird von ihnen viel schwerer zersetzt; doch soll nach Malaguti längeres Kochen von Zuckerlösung mit Kali auch Bildung von Humus- und Ameisensäure, wahrscheinlich ebenfalls nach vorgängiger Traubenzuckerbildung bewirken. Durch Schmelzen von Zucker mit Kalihydrat erhält man oxalsaures Kali. Kalilauge löst Zucker unter Verlust der Süssigkeit auf. Die entstandene Verbindung ist in Weingeist unlöslich, sie löst die Hydrate der Erden, des Eisenoxyds und des Kupferoxyds (letzteres mit blauer Farbe)

*) Peligot hält es für noch nicht erwiesen, dass der hier entstehende schwer krystallisirbare Zucker mit Traubenzucker identisch sei.
Anm. d. Uebers.

auf; letztere Lösung lässt nur bei Zuckerüberschuss Kupferoxydul fallen. Ammoniakgas wird von Zuckerpulver absorbirt, es entsteht eine zähe, weisse, nach Ammoniak riechende, an der Luft sich zersetzende Masse, welche 4,72 p. C. Ammoniak enthält. — Zuckerwasser löst die Hydrate der Erden leicht auf, die Lösungen sind nicht süss, werden es aber wieder, wenn man durch Kohlensäure die Erde ausfällt. Beim Verdampfen geben die Lösungen gummiartige, in Alkohol unlösliche Massen. Die Lösung des Kalksaccharats coagulirt in der Hitze vorübergehend. Nach Daniell soll eine Lösung von Kalk in Zuckerwasser bei längerem Stehen allmählich Krystalle von kohlensaurem Kalk absetzen und Statt des Zuckers dann nur eine gummiartige, durch Bleiessig und Alkohol fällbare Substanz in der Lösung sein; Kuhlmann, Pelouze und Bouchardat leugnen die Bildung von kohlensaurem Kalk bei völligem Ausschluss der atmosphärischen Kohlensäure ganz, und halten Rohrzucker für völlig unveränderlich in seiner Verbindung mit Kalk. Braconnot will dagegen neuerdings wieder beobachtet haben, dass sich nach 6jährigem Stehen in verschlossenem Gefässe in einer Zuckerkalklösung kohlen-, oxal-, äpfel- und essigsaurer Kalk gebildet hatte. Der Zuckerkalk löst nach Hunton die Hydrate des Kupferoxyds, Eisenoxyduls und Bleioxyds auf und giebt damit unkrystallisirbare, aber bestimmt zusammengesetzte Verbindungen. Aus der Kupferoxydverbindung wird bei überschüssigem Zucker Oxydul reducirt. Die Zuckerkalklösung wird von Alkohol, Schwefelsäure, Kohlensäure gefällt. — Baryt und Strontian verhalten sich ähnlich; doch will Ramsay bei Auflösung von Barythydrat in Zuckerwasser augenblickliche Bildung von kohlensaurem Kalk beobachtet haben. Nach Peligot giebt ein zum Kochen erhitztes Gemenge von Barytwasser und Zuckerlösung beim Erkalten glänzende, alkalisch reagirende, durch die Kohlensäure der Luft leicht zersetzbare, in kaltem Wasser wenig lösliche Krystalle. — Bleioxyd wird von überschüssigem Zuckerwasser zu einer gelblichen Flüssigkeit aufgelöst; beim Abdampfen erhält man eine zähe, hygroskopische Masse; bei warmer Digestion von Zuckerwasser mit überschüssigem Bleioxyd setzen sich dagegen nach dem Erkalten weisse, in Wasser unlösliche, an der Luft schnell Kohlensäure anziehende Flocken ab, welche wasserfreien Zucker enthalten. Eine krystallisirte Verbindung, welche sich in kochendem Wasser auflöst, erhält man in Krystallen, wenn man Zuckerlösung durch ammoniakalische Bleizuckerlösung fällt, den Niederschlag mit kaltem Wasser auswäscht, in kochendem Wasser auflöst und die Lösung in einer verschlossenen Flasche krystallisiren lässt. — Kupferoxydhydrat verändert Zuckerwasser selbst im Kochen nicht, bei Alkalizusatz findet augenblicklich Bildung von Oxydul Statt. — Nach Cruikshank sollen die Schwefel- und Phosphorverbindungen der Alkalien und Erden Zucker zersetzen und in eine gummiartige Substanz unter Entwickelung der entsprechenden Wasserstoffverbindungen verwandeln.

Gegen die Salze der Alkalien und Erden verhält sich der Zucker indifferent *); dagegen zersetzt er manche Metallsalze. Kohlen- und essigsaures Kupferoxyd werden in der Kälte von Zuckerwasser mit grüner Farbe gelöst; die Lösung wird von Alkalien nicht gefällt; erhitzt man sie zum Kochen, so wird Oxydul oder Metall oder ein Gemenge beider in Gestalt eines gelben, orangefarbigen, rothen Niederschlags ausgefällt. Salpetersaures Kupferoxyd, mit Zuckerlösung gekocht, lässt erst nach Alkalizusatz Kupferoxydhydrat fallen. — Kocht man salpetersaures Silber mit Zuckerlösung, so fällt ein schwarzes Pulver, dessen Zusammensetzung noch nicht bekannt ist, nieder. Sublimat wird zu Calomel reducirt. Chlorgold wird von Zuckerlösung roth gefällt. Zuckerlösung wird von Beiess'g gefällt. Auflösungen von Eisenoxydsalzen werden durch Ammoniak **nicht** gefällt, wenn man sie mit Zucker versetzt. Der Zucker ist ein sehr passendes Mittel, Eisenoxydul und dessen Verbindungen gegen die höhere Oxydation an der Luft zu schützen.

Was nun die Zusammensetzung des Rohrzuckers anlangt, so besteht der freie krystallisirte Rohrzucker nach übereinstimmenden Analysen von Prout, Gay-Lussac, Berzelius, Liebig, Dumas und Peligot im Mittel aus 42,3 C, 6,5 H, 51,2 O, was der Formel $C_{12} H_{22} O_{11}$ und dem Atomgewichte 2155,5 entspricht. Nach Berzelius enthält dieser freie Zucker 5,3 p. C. = 1 At. Wasser, welches er bei Verbindung mit Bleioxyd abgiebt. Die unlösliche Bleioxydverbindung enthält 58,26 p. C. Bleioxyd, ist also $= 2 PbO + C_{12} H_{20} O_{10}$. Hunton fand in dem bei 100° getrockneten Zuckerkalk 22,65 p. C. Kalk, was ebenfalls der Formel $2 CaO + C_{12} H_{20} O_{10}$ entspricht. Peligot ist indessen anderer Meinung in Folge der von ihm angestellten Analysen mehrerer Zuckerverbindungen. Er fand nämlich in der oben beschriebenen, bei 170° getrockneten Bleiverbindung 59,1 Bleioxyd, 19,1 C, 2,4 H, 19,4 O, wonach der wasserfreie Rohrzucker $= C_{12} H_{10} O_9$ sein würde, der krystallisirte also 2 At. Wasser enthielte. Die Kalkverbindung und Barytverbindung enthalten noch beide Atome Wasser (sie geben 30,7 Baryt, 14 Kalk) und entsprechen der Formel $BO + C_{12} H_{10} O_9 + 2 Aq$. Die Chlornatriumverbindung endlich enthält 14,6 $NaCl_2$, 37,3 C, 5,7 H, 43,4 O $= NaCl + C_{24} H_{42} O_{21}$; obgleich sich nun letztere Verbindung auch als $(C_{12} H_{10} O_9 + 2 Aq) + (C_{12} H_{10} O_9 + Cl_2 Na + Aq)$ betrachten liesse, zieht Peligot doch vor den wasserfreien Rohrzucker $= C_{24} H_{36} O_{18}$ anzusehen, in dem krystallisirten Rohrzucker 4 At. Wasser, in der Chlornatrium-

*) Nur Chlornatrium verbindet sich mit Rohrzucker. Wenn man nach Peligot 4 Th. Zucker und 1 Th. Kochsalz in Wasser löst und freiwillig verdampfen lässt, so krystallisirt erst etwas reiner Zucker, dann aber die Verbindung in kleinen deliquescirenden Krystallen.

Anm. des Uebers.

verbindung ein At. Chlornatrium und 3 At. Wasser, in Baryt- und Kalksalz 2 At. Kalk, im Bleisalze 4 At. Bleioxyd anzunehmen. Hierdurch würde die Isomerie des Rohrzuckers mit der Stärke und dem Gummi wegfallen, welche nach den bisherigen Ansichten im wasserfreien Zustande jedenfalls Statt fand. Mulder glaubt ebenfalls nicht, dass in der Bleiverbindung von Peligot der Zucker ganz unzersetzt sei und hält daher die frühere Formel $C_{12} H_{20} O_{10}$ noch für die wahre des wasserfreien Rohrzuckers. Neuere Erfahrungen über den Stärkezucker, welche weiter unten erwähnt werden, lassen auch noch an der völligen Richtigkeit von Peligots Ansicht zweifeln.

b) Traubenzucker (Honigzucker, Feigenzucker, Harnzucker, Stärkezucker, Krümelzucker; *sucre de raisins, d'amidon, de diabètes; sugar of grapes, of starch*). Diese zweite Art des gährungsfähigen Zuckers, welche sich in fast allen süssen Früchten, den Kastanien, dem Honig und dem Harn bei *diabetes mellitus* (dann auch im Blute) gebildet vorfindet, unterscheidet sich von der vorigen dadurch, dass sie schwieriger und dann ziemlich undeutlich krystallisirt (daher Krümelzucker), weniger süss schmeckt, von Alkalien leichter, als von Säuren zersetzt wird und besonders auch dadurch, dass sie künstlich gebildet werden kann und zwar durch freiwillige Zersetzung und durch Diastase aus der Stärke, durch Einwirkung der Säuren aus der Stärke, der Holzfaser, dem Gummi, dem Milchzucker, durch Erwärmung, Säuren, Alkalien aus dem Rohrzucker. Im Grossen stellt man ihn am häufigsten aus der Stärke dar. Seine Gewinnungsarten sind übrigens Folgende: Aus dem Safte der Trauben, und ganz analog auch aus dem der andern süssen Früchte, welcher stets sauer reagirt, stellt man den Zucker ziemlich leicht dar, indem man durch Kalk die Säure sättigt, dann mit Eiweiss aufkocht, den Schaum entfernt, bis zu einem spec. Gew. von 1,32 abdampft und krystallisiren lässt; die Mutterlauge wird weiter eingedampft u. s. w. Wenigstens 25 p. C. des Zuckers krystallisirt jedoch nicht; das erste Produkt muss durch Kochen mit Kohle entfärbt werden. Im Grossen kann die Darstellung des Traubenzuckers nicht wohl lohnende Resultate gewähren. — Der Honig enthält sehr viel unkrystallisirbaren Zucker, auch ist noch nicht definitiv erwiesen, dass der krystallisirbare wirklich dem Traubenzucker identisch sei. Letzteres ist jedoch wahrscheinlich. Man kann beide Zuckerarten nur so trennen, dass man den Syrup mit kaltem Weingeist auszieht, den Rückstand abpresst, in Wasser löst, durch Kohle und Eiweiss klärt u. s. w. — Vom Zucker der Feigen, welcher namentlich den mehligen Ueberzug der trocknen Feigen bildet, gilt dasselbe, Thomson hält denselben bloss aus dem Grunde, weil er unter dem Mikroskop eine andere Form, als Rohrzucker zu zeigen scheine, für eine ganz besondere Species. — Aus dem Harne der Harnruhrkranken kann man den Zucker sehr einfach und zuweilen in beträchtlicher Menge darstellen, wenn man durch kohlen-

saures Bleioxyd fällt, filtrirt, den Bleiüberschuss entfernt und den Rückstand zur Krystallisation abdampft.

Von den künstlichen Bildungsarten ist bereits die Rede gewesen, wir berühren daher hier nur die technisch Wichtigeren ausführlicher. Aus Holz, wozu natürlich auch Sägespäne, Stroh, leinene Lumpen und Leinenpapier gehören, lehrte Braconnot den Zucker darstellen. Man nimmt dazu am besten 12 Th. der holzigen Substanz und 17 Th. conc. Schwefelsäure, mischt beide vorsichtig, lässt 24 Stunden unter Umrühren stehn, vermischt dann die zähe Masse mit 16—20 Th. Wasser, kocht 10 Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers, sättigt darauf die Säure durch kohlensaures Kali, filtrirt, dampft zur Syrupconsistenz ein, lässt krystallisiren und reinigt die Krystalle durch abermalige Krystallisation nach vorgängiger Behandlung mit Kohle. — Am wichtigsten ohne Zweifel ist die gegenwärtig in mehrern Gegenden sehr im Grossen betriebene Zuckerbereitung aus Stärke. Kirchhoff war der erste, welcher die Umwandlung der Stärke in Zucker durch Säuren lehrte; er täuschte sich aber, wenn er glaubte, dass Phosphor-, Wein- und Essigsäure unwirksam seien. Indessen wählt man aus praktischen Gründen und weil sie die Umwandlung am schnellsten und sichersten bewirkt, stets die Schwefelsäure. Es ist bereits gesagt worden, dass sich die Säure dabei gar nicht verändert und dass das erste Stadium der Umwandlung die Gummibildung ist. Hier würde noch zu erwähnen sein, dass gewöhnliches Mehl, in Folge seines Klebergehaltes keinen Zucker durch Sauren liefert. Bei der Stärkezuckerbereitung durch Schwefelsäure im Grossen verfährt man nun folgendergestalt: Man löst 1 Th. kleberfreier Stärke in 4 Theilen verdünnter Schwefelsäure (auf 100 Wasser 1 — 10 Säure) und kocht unter Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers so lange, bis eine herausgenommene Probe nicht mehr von ihrem doppelten Vol. Alkohol gefällt wird, d. h. bis auch das anfänglich gebildete Gummi gänzlich in Zucker übergeführt wird. Je concentrirter die Säure, desto kürzeres Kochen ist nöthig; im Grossen kocht man aber lieber länger und wählt verdünnte Säure, um die Verluste zu mindern. Nach Beendigung der Operation wird die Säure durch Kalk gesättigt, dann filtrirt und (wenn man weissen Zucker haben will, nach vorgängiger Behandlung mit Kohle) zur Krystallisation abgedampft. Man kann bei diesem Verfahren durch Anwendung von Jod, welches Anfangs noch eine blaue, später eine purpurrothe, zuletzt gar keine Färbung (oder doch nur eine weingelbe) erzeugt, den allmähligen Uebergang deutlich beobachten. Nach Brunner erhält man von 100 Stärke im Mittel 107 Stärkezucker.

Diese früher ausschliesslich übliche Bereitungsart des Stärkezuckers ist neuerdings namentlich in Frankreich zum Theil durch jene andere Methode verdrängt worden, welche auf dem Einflusse der Diastase oder des gekeimten

Gerstenmalzes auf die Stärke beruht und besonders durch Payen, Persoz, Guerin-Varry theoretisch, durch Dubrunfaut und Foucnard praktisch ausgebildet worden ist. Die beste Methode ist, 1 Th. Stärke mit 4 Th. kaltem Wasser anzurühren, das Gemenge in 20 Th. kochendes Wasser zu schütten, den entstandenen, auf 65° abgekühlten Kleister mit 0,25 Gerstenmalz oder einer Auflösung von 0,02 Diastase in 0,2 Wasser zu versetzen, einige Stunden lang auf 60° zu erhitzen und dann bei möglichst niedriger Temperatur zur Krystallisation abzudampfen. Da indessen auf diese Weise nie (oder nur auf sehr umständliche Weise) alles Gummi in Zucker verwandelt wird, enthält auch die Flüssigkeit stets ein Gemenge beider Stoffe und lässt demnach den Zucker nur sehr unvollständig auskrystallisiren. In Praxi pflegt man daher in der Regel nur den etwas eingedickten Syrup — Dextrinsyrup — anzuwenden, was auch bei dem Stärkezucker durch Schwefelsäure nicht selten geschieht. Durch Alkohol lässt sich der Zucker aus diesem Syrup rein gewinnen. Der Zuckergehalt der Flüssigkeit ist natürlich nach dem Verfahren sehr verschieden, worüber unter Gummi das Nöthige beigebracht ist.

Es ist nun durch die bestimmtesten Versuche nachgewiesen, dass Traubenzucker, Harnzucker und die beiden Arten des Stärkezuckers im reinen Zustande vollkommen identisch sind. Sie bilden dann ein weisses, geruchloses, zwischen den Zähnen knirschendes Pulver oder blumenkohlartige Anhäufungen rhombischer Prismen (welche indess schwer deutlich zu erkennen sind). Spec. Gew. = 1,386 — 1,39. Geschmack schwach süss, etwa 2½ Mal schwächer wie der des Rohrzuckers. Im trocknen Zustande an der Luft ist er unveränderlich; er schmilzt bei 100°, giebt 8 — 9 p. C. Wasser ab, wird dann gelb und erleidet weiterhin dieselben Veränderungen wie Rohrzucker. In Wasser löst er sich etwas schwerer, als Rohrzucker, auch scheint hierin sein Ursprung, wahrscheinlich in Folge abweichenden Aggregatzustandes, einen Einfluss zu haben; im Mittel bedarf er 1¼ Th. kalten Wassers; auch mit heissem Wasser lässt sich kein consistenter Syrup erzeugen. Auch in Alkohol löst er sich schwerer auf. — Die wässerige Lösung hält sich, wie beim Rohrzucker, im ganz reinen Zustande unverändert, geht aber unter denselben Umständen in Gährung über, wie Rohrzuckerlösung. Gegen Salpetersäure verhält sich Stärkezucker wie Rohrzucker. Verdünnte Säuren bewirken zwar im Allgemeinen bei längerer Einwirkung ganz die beim Rohrzucker angeführten Veränderungen, indessen geschieht die Zersetzung in Humin nicht so leicht, als wenn man Rohrzucker verwendet *). Auch von

*) Es ergiebt sich hieraus für die Processe im Grossen der Gegensatz, dass bei Darstellung von Rohrzucker die Flüssigkeiten immer schwach

concentrirter Schwefelsäure wird nach Peligot der Stärkezucker keineswegs schnell verkohlt und in eine der Japonsäure ähnliche Masse übergeführt, wie der Rohrzucker, sondern er löst sich darin in der Kälte ohne Färbung auf und giebt damit eine Verbindung, deren weisse Salze in Wasser löslich sind, und welche sehr leicht zersetzbar ist. Man kann sie aus ihrer Lösung mit Bleiessig fällen und erhält dann einen Niederschlag, welcher, bei 170° getrocknet, aus 55,6 PbO, 4,9 SO_3, 18,3 C, 2,4 H, 19,4 O besteht = 4 PbO + ($C_{24}H_{40}O_{20}$ + $3SO_3$). Die Säure wird also von Peligot als eine Verbindung gleicher Atome wasserfreien Stärkezuckers (oder vielmehr wohl wasserfreien, durch Wasserentziehung aus dem Stärkezucker entstandenen, Rohrzuckers?) und Schwefelsäure betrachtet und Zuckerschwefelsäure (*acide sulfosaccharique*) genannt. — Die Alkalien, selbst Bleioxyd, wirken weit leichter zersetzend auf den Stärkezucker, als auf den Rohrzucker. Aetzende Alkalien und alkalische Erden bräunen den Stärkezucker, und die Einwirkung, deren endliches Produkt huminähnlich ist, wird bei Abwesenheit von Wasser sehr heftig. In Stärkezuckerwasser kann man zwar Kalk, Baryt und Strontian auflösen ohne dass, bei Ueberschuss des Zuckers, in der Kälte schnell eine Veränderung eintritt. Man erhält dann beim Abdampfen im Vacuo, eine weich bleibende, klebrige, in Alkohol lösliche Masse, welche in der Wärme unter Bildung von kohlensaurem Kalk braun wird. Setzt man Kalk im Ueberschuss zu, so giebt die, mit der Zeit schon in der Kälte gelb werdende Lösung, einen spröden, in Wasser löslichen, durch Alkohol fällbaren Rückstand. Will man diese Verbindung von constanter Zusammensetzung erhalten, so muss man die Lösung des Kalks in Stärkezucker gleich durch Alkohol fällen, mit Alkohol auswaschen, auspressen und im Vacuo neben Aetzkalk trocknen. Das Barytsalz erhält man durch Vermischung von Lösungen des Stärkezuckers und Baryts in Holzgeist. Bei Erwärmung über 100° werden diese Verbindungen braun und zersetzen sich. Lässt man eine Stärkezuckerlösung mit Ueberschuss von Kalk oder Baryt längerer Zeit stehen, so geht die Zersetzung langsamer vor sich und lässt sich in ihren Stadien besser verfolgen. Nach Peligot wird die Flüssigkeit immer weniger alkalisch, zuletzt neutral, der Kalk kann nicht mehr durch Kohlensäure ausgefällt werden. Bleiessig giebt jetzt einen weissen Niederschlag, welcher, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, eine unkrystallisirbare, in Wasser lösliche, bei 100° zersetzbare Säure liefert. Das Bleisalz enthält 70 Bleioxyd, 14,8 C, 1,9 H; scheint also der Formel 6 PbO + $C_{24}H_{30}O_{15}$ zu entsprechen, wonach der Stärkezucker nur Wasser verloren hätte. Weiterhin färbt sich

---

alkalisch, bei Bereitung von Stärkezucker neutral oder schwach sauer sein müssen, wenn der geringste Verlust Statt finden soll.
Anm. des Uebers.

die Flüssigkeit braun und giebt nun mit Metallsalzen dunkle Niederschläge, aus denen sich eine in Alkohol lösliche, sonst aber der Japonsäure ganz ähnliche und eben so zusammengesetzte Säure isoliren lässt. — Bleioxyd wird von Stärkezucker leicht gelöst; eine bestimmte basische Verbindung lässt sich jedoch nur durch Fällung mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung in der Kälte erhalten; dieselbe ist in der Hitze zersetzbar; doch will sie Peligot bis 150° ohne Nachtheil erhitzt haben.

Traubenzucker wirkt nicht auf Chlorgold, Chlorplatin, Sublimat, Bleiessig in der Kälte, reducirt aber ersteres in der Wärme. Mit salpetersaurem Silber giebt er einen weissen, flockigen Niederschlag. Er löst bas. essigsaures Kupfer (aber nicht kohlensaures Kupferoxyd) mit grüner Farbe auf und die Lösung lässt nach einiger Zeit Kupferoxydul fallen. Mit Chlornatrium verbindet er sich, wenn man gesättigte Lösungen beider mengt und zur Krystallisation bringt, zu einer in schönen harten, zerreiblichen, farblosen Dodecaedern oder Pyramiden krystallisirenden Verbindung.

Die Zusammensetzung aller Arten des krystallisirten Krümelzuckers ist übereinstimmend von Prout, Saussure, Guerin und Peligot = 36,8 C, 7,0 H, 56,2 O = $C_{12} H_{28} O_{14}$ gefunden worden. Alle verlieren bei 140° im Vacuo 9,0—9,4 p. C. = 2 At. Wasser. Der so entwässerte Zucker würde daher = $C_{12} H_{24} O_{12}$ sein (d. h. krystallisirter Rohrzucker + 1 At. Wasser). Damit stimmen auch die Analysen der Stärkezucker-Kochsalzverbindung von Lehmann und Peligot überein. Calloud, der diese Verbindung (welche übrigens nach sorgfältigen Untersuchungen von Peligot und Erdmann ganz dieselbe ist, der Ursprung des Krümelzuckers sei, welche er wolle) entdeckte, gab darin 8,3 p. C. Kochsalz an. Brunner fand im Mittel 13,5 p. C. Kochsalz und 40,5 C, 6,6 H, 52,9 O — woraus er jedoch eine nicht haltbare Formel ($Cl_2 Na + C_{25} H_{50} O_{25}$) herleitet. Lehmann fand, dass die krystallisirte Verbindung 13,3 p. C. Kochsalz enthalte, bei 100° 4,34 p. C. = 2 At. Wasser verliere und dann in ihr ein aus 40,5 C, 6,7 H, 52,8 O bestehender Stärkezucker mit dem Kochsalz verbunden sei. Hiernach ist also die wasserhaltige Verbindung = $Na Cl_2 + C_{24} H_{52} O_{26}$ od. $Na Cl_2 + 2 (C_{12} H_{28} O_{14}) + 2 Aq$, die wasserleere = $Na Cl_2 + 2 (C_{12} H_{24} O_{12})$. Die krystallisirte Verbindung entspräche daher ganz dem krystallisirten Stärkezucker, nur dass die Hälfte des Wassers durch Chlornatrium ersetzt ist. Peligot fand die krystallisirte Verbindung ganz eben so zusammengesetzt, glaubt aber bei 160° ohne Zersetzung 6 p. C. Wasser ausgetrieben zu haben, wonach dann freilich die wasserfreie Verbindung = $C_{24} H_{44} O_{22} + Na Cl_2$ sein würde. Aber auch in dieser nimmt Peligot noch 2 At. Wasser an und hält den wasserfreien Stärkezucker für $C_{24} H_{42} O_{21}$, d. h. wasserfreier Rohrzucker (nach P.'s Ansicht) + 6 Aq. Er stützt sich darin auf die Analyse eines bei 150° getrockneten Bleisalzes, welches 66,2 p. C. Bleioxyd, 14,1 C, 2,1 H

enthielt also = $6\,PbO + C_{24}H_{42}O_{21}$ wäre. Die Barytverbindung enthielt 35,5 Baryt, 23,6 C, 4,5 H, 36,4 O = $3\,BaO + C_{24}H_{56}O_{28}$. Nach PELIGOT ist also der krystallisirte Stärkezucker = $C_{24}H_{42}O_{21} + 7\,Aq$ und die verschiedenen Wasseratome sind in den Verbindungen durch Basen oder Kochsalz verdrängt. Hiergegen gilt nun wieder die Erinnerung von MULDER, wegen der zu hohen Temperatur beim Trocknen und besonders noch die genauen Versuche von ERDMANN, nach welchen die Kochsalzverbindung ohne eine Färbung und von Caramelgeruch begleitete Zersetzung zu erleiden, durchaus nicht über 4,6 p. C. Wasser abgeben kann. In jedem Falle ist aber Stärkezucker von Rohrzucker, Stärke, Gummi, Holzfaser nur durch einen Mehrgehalt von Wasser (oder vielmehr den Bestandtheilen desselbe) ohne Aenderung des Kohlenstoffs verschieden und danach die verschiedenen Zersetzungsprocesse sehr einfach erklärlich. Humin enthält wieder weniger Wasser als alle diese und es tritt sonach der allerdings merkwürdige Fall ein, dass Säuren und Alkalien den Rohrzucker erst durch die Aufnahme von Wasser in Stärkezucker und dann erst durch Wasserentziehung in Humin überführen *)].

---

*) Von der medicinischen Anwendung der in dieser Abtheilung abgehandelten Substanzen lässt sich nicht viel sagen. Das Stärkmehl ist officinell, und zwar in der Regel Weizenstärke vorgeschrieben, obschon aus den eben angeführten Gründen Kartoffelstärke vorzüglicher wäre. Statt der inländischen Stärke werden als *nutrientia* auch der Sago, das Arrow-root u. s. w. angewendet, auch verdanken viele Wurzeln ihre nährenden Eigenschaften einem Stärkemehlgehalte. Vom Salep ist bereits unter Schleim die Rede gewesen. Es ist bei Anwendung aller solcher Mittel in Form des Decocts auf die Kleisterbildung Rücksicht zu nehmen, daher die Wassermenge in ein gehöriges Verhältniss zum Stärkegehalte zu setzen. Es ist bereits erwähnt worden, dass es sehr schwierig ist, die einzelnen Arten des Stärkmehls zu unterscheiden. Wenn es sich nur um reines Stärkmehl handelt, ist diess auch weniger wichtig. Sago ist im Allgemeinen durch seine bräunliche körnige Form (Folge des starken Trocknens) leicht zu erkennen; nicht so leicht aber künstlich aus Kartoffelstärke fabricirter vom ächten zu unterscheiden. Aechter Sago zeigt stets die Spuren eines schnellen und scharfen Trocknens. Das Arrow-root ist namentlich durch seine rein weisse Farbe und den Perlmutterglanz unter dem Mikroskope auszeichnet; in Wasser vertheilt färbt es Jod nicht rein blau, wie chemisch reine Kartoffelstärke, sondern mehr bräunlich. Weit wichtiger ist es noch, die Verfälschung reinen Stärkmehls mit kleberhaltigem Mehl und umgekehrt des Weizenmehls mit Kartoffelstärke zu entdecken, wovon später die Rede sein soll. Von den Gummiarten ist nur das arabische Gummi, dessen Eigenschaften beschrieben sind, officinell. Es ist von allen andern sogenannten Gum-

Capitel IX.

Holzfaser und Pflanzenskelet überhaupt.

[Wenn man irgend einen Pflanzentheil auspresst, mit Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien in der Wärme und Kälte erschöpft,

---

miarten leicht dadurch zu unterscheiden, dass es ausschliesslich aus Gummi besteht. Man benutzt es namentlich seiner Schleimigkeit wegen als einhüllendes und besonders auch als suspendirendes Mittel (bei Verbindung in Wasser unlöslicher Substanzen mit wässerigen Flüssigkeiten); so z. B. bei Fertigung der Oelemulsionen, der Schütteltränke u. s. f. Zu diesem Ende wird besonders das bereits mit Wasser zu Consistenz eines dicken Schleimes verbundene Gummi (*Mucilago Gummi arabici*) angewendet. — Unter den gährungsfähigen Zuckerarten ist nur der raffinirte weisse Rohrzucker (*Saccharum albissimum*), krystallisirte weisse Candis (*Saccharum cantum*), seltner der zerreibliche Melis (*Saccharum melitense*) officinell. Von seinen pharmaceutischen Anwendungen sind in chemischer Hinsicht namentlich die durch Wöhler, Kraner und Andere vorgeschlagene Verbindungen mit Eisenoxydul, kohlensaurem Eisenoxydul und Eisenjodür, um die höhere Oxydation dieser Stoffe zu verhindern, chemisch wichtig. Die Eigenschaft des Zuckers, in trocknem Zustande oder auch in Form des sehr dicken Syrups, sich unverändert zu halten (da zur Gährung eine gewisse Wassermenge erforderlich ist) und dann auch die Zersetzung damit verbundener Stoffe zu verhindern, bedingt seine Anwendung zum Einmachen der Früchte (selbst zum Aufbewahren von Fleisch). Den eingemachten Früchten ähnlich sind die Conserven, d. h. frische mit trocknem Zucker zusammengestossene Pflanzentheile, eine Form der Aufbewahrung und Anwendung, welche in Deutschland weniger üblich ist, als in Frankreich. Syrup heisst eine jede bis zu einer gewissen Consistenz eingedickte Zuckerlösung, *syrupus simplex*, wenn die lösende Substanz reines Wasser ist, *syrupus medicatus*, wenn sie eine Infusion, ein Decoct oder eine Auflösung irgend einer wirksamen (oder wenigstens wohlschmeckenden oder angenehm gefärbten) Substanz ist. Bei ihrer Bereitung ist namentlich darauf zu sehen, dass das nothwendige Einkochen des Syrups keine Zersetzung der arzneilichen Substanz oder gar des Zuckers selbst zur Folge habe; auf die vollständigste Erreichung dieses Zwecks sind auch alle neuern Vorschläge zu Verbesserungen in der Bereitung medicinischer Syrupe gerichtet; doch ist die Sache namentlich nur in Frankreich, wo der Syrup eine sehr häufige Anwendungsform selbst sehr wirksamer Mittel ist, von grosser Wichtigkeit. Der Honig ist eine concentrirte Auflösung von Krümel- und Schleimzucker; in den Officinen wird er durch Ausschmelzen von dem Wachse getrennt und durch Läuterung von den Unreinigkeiten gesäubert.

so bleibt zuletzt ein weisser, faseriger Rückstand, welchen man als vegetabilischen Faserstoff, als die den Knochen der Thiere (nicht den Muskeln)

Man hat dazu sehr viele Verfahrungsarten, die wir hier nicht aufzählen können. — Verbindungen der hier abgehandelten Stoffe mit Metallsalzen sind im Allgemeinen zu vermeiden. — Weit bedeutender ist die Anwendung der hier verhandelten Substanzen im häuslichen Leben und den Gewerben. Das Stärkmehl wird für sich im ganz unveränderten Zustande fast nur als Puder verwendet, desto häufiger in Verbindung mit Wasser und in den verschiedenen Stadien seiner Veränderung. Es ist zuvörderst eines der üblichsten Nahrungsmittel, obgleich die nährende Wirkung des Getreidemehls eben so sehr auf die stickstoffigen Bestandtheile desselben zu schieben ist. Auch die Kartoffeln enthalten neben dem Stärkmehl Eiweiss. Beim Kochen stärkmehlhaltiger Körper mit Wasser erleidet die Stärke die bekannten Veränderungen, aber je nach der Textur in verschiedenem Grade. Das Mehlig- oder Schliffigwerden der Kartoffeln hängt indessen nicht sowohl von der Stärke, als von der Art ab, wi edas Eiweiss des Zellensaftes coagulirt. Durch das Keimen bildet sich in den Kartoffeln keineswegs Zucker und Dextrin, da sie keine Diastase enthalten; eben so wenig beim Frieren; der süssliche Geschmack gekeimter und gefrorener Kartoffeln hängt also von etwas anderem ab. Auf der Kleisterbildung durch Wasser beruht die Anwendung der Stärke zur Schlichte, zum Steifen der Wäsche, zum Kleister; für alle diese Fälle ist reines Kartoffelstärkmehl besser, als Getreidemehl, welches seines Klebergehaltes wegen einen weniger vollständigen Kleister giebt. Von der bedeutendsten technischen Benutzung ist jedoch die Umwandlung der Stärke in Zucker und Gummi, welche dieselbe durch Vermittlung der Diastase und jedenfalls, wenn auch minder schnell, des Klebers in den ungekeimten Getreidekörnern erleidet. Auf dieser Umwandlung beruht die Bereitung des Brodes, des Biers und des Branntweins; bei allen diesen Processen kommt aber sogleich eine weitere Zersetzung des gebildeten Zuckers durch Gährung ins Spiel, daher sie erst im Abschnitte von der Gährung abgehandelt werden können. Es ist aber daraus ersichtlich, dass Kartoffeln und Kartoffelstärke nur nach Zusatz von Gerstenmalz oder eines ähnlich wirkenden Stoffes zu den obigen Zwecken dienen können. Alle diese Processe pflegt man durch ein Aufquellenlassen des Stärkmehls mit Wasser passend einzuleiten. Man hat in Frankreich nun den Process zu trennen versucht, d. h. erst Stärkmehl mit Hülfe von Dextrin in den mehrfach erwähnten Dextrinsyrup verwandelt und diesen dann zur Bereitung von Bier, Branntwein und Gebäcken verwendet. Indessen hat dieses Verfahren, abgesehen davon, dass man das relative Verhältniss von Gummi, Zucker und unzersetztem Stärkmehl vielleicht so mehr in der Gewalt hat, keinen andern praktischen Vortheil, als den, dass man auf diese Art auch Kartoffelstärke zum Bierbrauen tauglich machen kann. Zu diesem letztern Zwecke

entsprechende Substanz ansieht. Diese Substanz, welche sich in ihrem wesentlichen Verhalten gleich bleibt, sie mag aus alten oder jungen Pflanzen, Bäumen oder Kräutern, Stengeln oder Blättern und Früchten gewonnen sein (daher wohl die Unterscheidung von Berzelius in Holzfaserstoff und Pflanzenfaserstoff nicht wohl statthaft ist), bildet die Grundlage der Zellenwandungen, aus denen das ganze Gewebe der Pflanze besteht. Der Masse nach ist der Faserstoff in den sogenannten holzigen Theilen überwiegend und eigentliches Holz enthält nur noch einige p. C. auflösliche und färbende Bestandtheile, welche indessen durch Auslaugung nicht leicht gänzlich entfernt werden; der die meiste Schwierigkeit machende Farbstoff lässt sich indessen durch Bleichung, d. h. durch Oxydation mittest Einwirkung von Luft und Licht gleichzeitig mit alkalischen Laugen oder mittelst Chlor auflöslich machen und dann durch vieles Wasser auswaschen. Man stellt auf diese Weise im Grossen, meist in Form der Gespinnste und Gewebe, oft grosse Mengen fast chemisch reinen Faserstoffs dar. Nur ein Theil der unlöslichen Salze hängt dieser Faser noch an. Es ist indessen noch zu erör-

---

wird ganz besonders auch der durch Schwefelsäure aus Kartoffelstärke gewonnene Syrup verwendet. Eine sehr passende Anwendung ist aber die des Dextringummis als Ersatzmittel des arabischen zu Appretur der Zeuge, zur Tintenbereitung und so fort. Dahin gehört auch die Benutzung des Leiocoms, d. h. des bis zum Auflöslichwerden gerösteten Stärkmehls beim Weben. Was nun endlich den Zucker anlangt, so sind dessen Benutzungen hinreichend bekannt. Die bei seiner Bereitung abfallenden Melassen und Syrupe dienen noch zur Branntweinbereitung. Für die meisten Anwendungen ist nur der Rohrzucker passend und es wurde schon erwähnt, dass der Stärkezucker meist nur als Syrup zum Branntweinbrennen u. s. w. verwendet wird. In sehr weinreichen Ländern wird wohl auch ein Traubenzuckersyrup von den Landleuten bereitet und verbraucht. Die verschiedenen Arten des Rohrzuckers stehen sich nun für die Anwendung vollkommen gleich, vorausgesetzt, dass sie ganz rein sind. Im raffinirten Zustande wird man sie auch nicht unterscheiden können. Dagegen ist aber allerdings in der Art, wie Rohr- und Rübenzucker in den Handel kommen, einiger Unterschied bemerkbar. Der Rohrzucker kommt aus den Colonien zu uns fast stets als eine stark gefärbte, übel schmeckende, nicht anwendbare Moscovade und wird stets raffinirt. Der Rübenzucker wird dagegen in der Regel sogleich als einmal gedeckter Rohrzucker in den Handel gebracht; daher ist er dann grobkörniger, mehr gefärbt, oft von einem nicht ganz angenehmen Nebengeschmack — was sich jedoch alles durch Raffination beseitigen lässt. Ein sehr verbreitetes Vorurtheil schreibt den raffinirten Zuckern einen um so grössern Kalkgehalt zu, je weisser und fester sie sind, wovon in der That, bei zweckmässigem Verfahren, das Gegentheil Statt findet.

Anm. des Uebers.

tern, ob die constant in den Pflanzen vorkommenden Salze zur Holzfaser in einem ähnlichen Verhältnisse stehen, wie die Knochenerde zur thierischen Knochensubstanz. Jedenfalls ist die Masse der unlöslichen Salze zwar in der Faser am grössten, aber doch im Ganzen unbeträchtlich. Wir werden bei Betrachtung der Asche darauf zurückkommen. Im Holze besitzt der Faserstoff die meiste Cohärenz und geht von da durch die krautartigen Theile herab bis zur blos gallertartigen Form, welche er in den Ovulis und andern zarten und jungen Theilen besitzt, ohne sich deshalb wesentlich anders zu verhalten. Es finden indessen sowohl in der elementaren Zusammensetzung als auch in gewissen Punkten des chemischen Verhaltens einige Differenzen Statt, welche erst in der neuern Zeit eine vollständigere Erklärung gefunden haben, im Ganzen aber die bereits früher angedeutete sehr nahe Verwandtschaft des Faserstoffs mit der Stärke und dem Gummi bestätigen. Wir werden zuerst diese Differenzen zu erklären und den chemischen Begriff der Holzfaser festzustellen suchen, ehe wir zur Beschreibung der verschiedenen Arten von Pflanzenfaser übergehen.

Schon im Verhalten zu Wasser zeigt sich eine Abstufung von der fast völligen Indifferenz des Holzes, bis zu dem stärkeartigen Aufquellen des Faserstoffes der Kartoffeln, des isländischen Mooses u. s. w.; es ist ferner lange bekannt, dass manches Zellgewebe sich unmittelbar etwas durch Jod färbt, anderes durch Behandlung mit Schwefelsäure die Fähigkeit erlangt, durch Jod geblänt zu werden, wieder anderes dazu gar nicht fähig erscheint; endlich giebt nicht jede Holzfaser gleich leicht durch Behandlung mit Schwefelsäure und Alkalien dieselben Produkte, wie Stärkmehl unter gleichen Umständen. Es ist endlich hinreichend gewiss, dass Holzfaser von Salpetersäure eben so verändert wird, wie Stärkmehl. Diese Verhältnisse, welche einen Uebergang von Stärke zu Holzfaser anzuzeigen scheinen, können nun allerdings zum Theil ihren Grund darin haben, dass man wirklich Gemenge von Faser und Stärkmehl vor sich hatte, wie denn z. B. Hartig im Holze veränderliche Menge abgelagerten Stärkmehls nachgewiesen und auf mechanische Weise abgeschieden zu haben angiebt; die stärkeartige Faser der Kartoffeln u. s w. mag ebenfalls noch beigemengtes Stärkmehl enthalten, so wie das Hordein, welches sich nach Proust bei Bereitung des Stärkmehls aus Gerste als sägespänartiges Pulver absetzt, ohne Zweifel nur ein Gemenge von Stärke mit Faserstoff aus den Spelzen ist. In der That haben dann auch neuere Versuche von Schleiden und von Payen gezeigt, dass jene Differenzen des Verhaltens, so wie die nicht geringen Abweichungen in der Elementarzusammensetzung der Pflanzenfaser davon herrühren, dass die Chemiker bis jetzt unter dem Namen der Holzfaser nicht die eigentlichen Zellenmembranen allein, sondern in Gemeinschaft mit den dieselben bedeckenden Ablagerungen untersucht haben. Schleiden bemerkte zuerst, dass Abschnitte

holziger Pflanzentheile, mit Aetzkali gekocht und dann mit Jod versetzt, unter dem Mikroskop eine schichtenweise Zusammensetzung der Zellenwand zeigten; die äussere Schicht war farblos, die mittlere blau, die innere orangegelb; die letztere Schicht waltete um so mehr vor, je verholzter die Zelle war, gar nicht holzige Gewebe zeigten nur die blaue Färbung. Auch durch Einwirkung mässig verdünnter Schwefelsäure auf Pflanzengewebe gelingt es oft, eine Bläuung durch Jod hervorzurufen. Nicht alle Gewebe werden aber mit gleicher Leichtigkeit so verändert; die eigentliche Zellenmembran scheint stets unverändert zu bleiben — wenn die Einwirkung nicht zu lange dauert. Schleiden schloss hieraus, dass man unterscheiden müsse zwischen der eigentlichen, durchsichtigen, durch Alkalien und Säuren nur schwierig veränderlichen Zellenmembran und den auf derselben gebildeten Ablagerungen, welche primär und secundär sein können — was sich durch die Färbung unterscheidet, welche sie nach Behandlung mit Alkalien durch Jod erleiden. Die reine Zellenmembran kann man also nur hoffen, bei jungen Pflanzentheilen aufzufinden. Ganz zu demselben Resultate kam Payen. Dieser fand bei seinen Untersuchungen über das möglichst gereinigte Zellgewebe der Ovula verschiedener Pflanzen, des Gurkenmarkes, des Markes der Weide und *Aeschynomene paludosa*, der Baumwolle — dass alle diese Arten der Faser sich der mittlern Zusammensetzung 44,1 C, 6,2 H, 49,7 O sehr nähern, während die eigentlichen Holzarten bekanntlich 51 — 52 p. C. C und 5,7 — 5,8 H enthalten. Durch Behandlung mit verdünnten Alkalien kann man jedoch die Zusammensetzung der Hölzer der zuerst angegebenen bedeutend nähern. Jener Kohlenstoffüberschuss der Hölzer kommt nun eben von dem verschiedenen Verhältnisse der abgelagerten Substanz (*duramen*, *solidegène*) her, welche Payen isolirt und = 53,8 C, 6,0 H, 40,2 O gefunden haben will. Letztere ist es, welche die bekannten Resultate bei Behandlung der Holzfaser mit Alkalien, Säuren und Salpetersäure bedingt, obgleich Payen nicht zugeben will, dass hier eine wirkliche Umwandlung in Stärkmehl Statt finde. — So viel geht nun aus diesen Versuchen hervor, dass man die Holzfaser nicht mehr als einfache Substanz ansehen und die Formel $C_{12} H_{16} O_8$ (nach welcher immer auch ein sehr einfaches Verhältniss zwischen Holzfaser und Stärke Statt findet) als richtig annehmen kann. Was aber die eigentliche Faser, Payen's *Cellulose*, Schleiden's Zellenmembran anlangt, so geht aus Payen's Untersuchungen allerdings hervor, dass sie $= C_{12} H_{10} O_{10}$ d. h. dem Stärkmehl isomerisch ist. Schleiden fand ihren äussern Habitus in ganz ausgebildetem Zustande dem Pectin sehr ähnlich, weich, gallertartig, farblos, in Wasser vertheilbar, durch Alkohol nicht fällbar, von Jod nicht blau werdend. In den Cotyledonen der *Schotia latifolia* und einiger andern Pflanzen kommt jedoch auch eine Zellenmembran vor, welche nach Schleiden durch Jod unmittelbar gefärbt wird. Diese Substanz bildet das Mittel-

glied zwischen Pflanzenfaser und Stärkmehl und ist von Bouttorr Amyloid genannt worden. Durch Kochen mit Wasser giebt dieses Zellgewebe eine kleisterartige Flüssigkeit, ohne dass jedoch dabei selbst nach langem Kochen die ganze Membran gelöst würde; Jod färbt die Membran durch und durch blau; die wässerige Flüssigkeit wird durch wässeriges Jod gelb, durch geistige Jodtinctur blau gefällt, der Niederschlag löst sich in Wasser mit gelber Farbe. Alkohol schlägt die wässerige Flüssigkeit gallertartig nieder, die Gallerte wird durch Jod nicht gefärbt. Verdünnte Alkalien und Schwefelsäure lösen das Amyloid auf, die Lösungen werden durch Jod blau gefällt.

Hiernach wird nun eine ungefähre Würdigung der über die einzelnen hieher gehörigen Arten des Faserstoffs beobachteten Thatsachen möglich sein.

1) Holzfaser (*tela lignosa*, *lignum*, *ligneux*, *lignin*). Das eigentliche Holz hat die meiste Cohärenz, in ihm sind die Zellen sehr mit primären und secundären Ablagerungungen erfüllt, daher auch die eigentlichen Saftbestandtheile, deren Menge aus physiologischen Gründen nach der Jahreszeit variirt, ziemlich schwierig daraus zu entfernen; zu den Saftbestandtheilen gehört wohl auch der eigenthümliche Farbstoff der meisten Hölzer, so wie das nach Hartig namentlich im Winter vorkommende Stärkmehl. Obgleich die meisten Hölzer auf dem Wasser schwimmen, ist doch die Holzfaser an sich schwerer als Wasser — circa 1,5. Jener Unterschied hängt nur von der Porosität des Holzes ab. An trockner Luft und in luftfreiem Wasser hält sich Holzfaser bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen unverändert. Dagegen verwandelt sich das Holz durch gleichzeitige Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit unter Absorption von Sauerstoff und Entwicklung von Kohlensäure allmählig in Moder. Ueber diesen Zerstörungsprocess sehe man den Abschnitt von der Fäulniss. Diese Zerstörung wird sehr befördert durch die im Holze zurückgehaltenen Saftbestandtheile und mehrern Arten der Zerstörung, z. B. dem Wurmfrasse, dem sogenannten Trockenmoder (*dry rot*, *pourriture sèche*) — einem wahrscheinlich auf Entwicklung pilzartiger Vegetationen im Innern begründeten Zerstörungsprocesse — ist das Holz wenig oder gar nicht unterworfen, wenn man es vor der Anwendung möglichst vollständig von den Saftbestandtheilen befreit. — Bei 100 — 120° erleidet das Holz keine andere Veränderung, als dass das hygroskopische Wasser fortgeht In stärkerer Hitze wird es braun, riecht brenzlich, entwickelt brennbare Gase, färbt Feuer und verbrennt vollständig (gewöhnliches Holz hinterlässt natürlich Asche). Das Verhältniss der gasförmigen Verbrennungsprodukte ist bei verschiedenen Hölzern verschieden, wovon der Grund in der verschiedenen Menge der Ablagerungen und Saftbestandtheile liegt. Bei trockner Destillation entstehen die verschiedenartigsten Produkte, von denen weiterhin die Rede sein wird. — Chlor wirkt nur zerstörend auf die der Holzfaser anhängenden Stoffe, namentlich Farbstoffe, verändert aber die

Faser selbst nicht. Concentrirte Salpetersäure wirkt auf Holzfaser, wie auf Stärkmehl, d. h. sie verwandelt dieselbe Anfangs in Xyloidin, später in Oxalsäure u. s. w., doch soll sich nach PAYEN diese Wirkung nicht auf die eigentliche Faser, sondern nur auf die Ablagerungen erstrecken. Concentrirte Salzsäure färbt das Holz roth, braun und schwarz *); auch wenn man verdünnte Salzsäure über Holzfaser abdampft, wird letztere ganz mürbe. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt die Pflanzenfaser durch längere Digestion in Gummi und zuletzt in Traubenzucker; dabei ist aber eine gleichzeitige Schwärzung des Holzes, in der Wärme unter Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung einer mit schwarzer Farbe in der Säure löslichen Substanz nicht zu vermeiden. Wenn man nach vollendeter Zersetzung die Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt, filtrirt, die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff zersetzt, abdampft und den erhaltenen Syrup mit Weingeist behandelt, so löst dieser eine eigenthümliche, in Aether lösliche, farblose, unkrystallisirbare, hygroskopische Säure auf, welche sich schon bei ganz gelinder Wärme unter Abscheidung von Kohle zersetzt und sehr lösliche Salze bildet. Die Säure, welche Holzschwefelsäure (*acide végétosulfurique*) genannt wird, scheint Unterschwefelsäure zu enthalten. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Säure keineswegs ein unmittelbares Produkt, sondern erst durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den gebildeten Stärkezucker gebildet sei, demnach wesentlich mit PELIGOT's *acide sulfosaccharique* übereinkomme. Verdünnte Alkalien wirken nur nach sehr langem Kochen auf Holzfaser und bewirken bei abgehaltener Luft Bildung von Huminsäure (ob auch der Zwischenstufen, Gummi und Zucker ist ungewiss); wird aber Kalihydrat mit Holzfaser zusammengeschmolzen und die Masse stark erhitzt, so bildet sich unter Wasserstoffentwicklung oxalsaures Kali. — Durch Kochen werden Alaunerde- und mehrere Metallsalze dergestalt von der Holzfaser zerlegt, dass sich eine basische Verbindung mit der Faser verbindet, während eine saure gelöst bleibt. Mit den so entstandenen Verbindungen, welche zum Theil schon an sich gefärbt sind, vereinigen sich manche Farbstoffe. Andere Farbstoffe verbinden sich dann mit der Holzfaser. Auf diesen Thatsachen beruht das Färben der Gewebe und Gespinnste.

*) Die eigenthümliche gelbe, in Wasser und Weingeist unlösliche, stickstofffreie, in Ammoniak und Salzsäure auflösliche, aus letzterer Lösung durch Schwefelwasserstoffgas fällbare Substanz, welche der käuflichen Salzsäure oft eine gelbliche Farbe ertheilt und von REINSCH Koniorlin genannt worden ist, scheint ein Produkt langsamer Einwirkung der Salzsäure auf den Staub in der Luft, welcher nicht zum kleinsten Theile aus Holzfasertheilchen besteht, zu sein.

Anm. des Uebers.

2) Mit der eigentlichen Holzfaser kommen überein die biegsamen Fasern der krautartigen Pflanzen, von denen sich manche, z. B. die Fasern der Hanfstengel, der Flachsstengel, die Baumwolle durch ihre mechanischen Eigenschaften und die Leichtigkeit, mit der sie von allen anhängenden Stoffen befreit werden können, eine grosse technische Anwendung verschafft haben.

3) Medullin; die Marksubstanz der Fliederstengel, der Knoten der Gaserien u. s. w. hielt schon Raspail für das von allen anhängenden Stoffen freie Zellgewebe; Payen hat ebenfalls gefunden, dass solches Mark seine *cellulose* ziemlich frei von allen Ablagerungen darstelle; hieher gehört also auch das Zellgewebe der *ovula*, der feinsten Würzelchen u. s. f. Die ausführlichere Mittheilung von Payen's Untersuchungen hierüber ist noch zu erwarten; es muss sich dann zeigen, ob die Veränderungen der Holzfaser durch Alkalien u. s. w. wirklich nur den Ablagerungen angehören.

4) Stärkeartige Faser. Die Faser, welche die reifen Früchte, die Knollen der Kartoffeln, das isländische Moos u. s. w. nach Erschöpfung mit allen Lösungsmitteln zurücklassen, bildet durch längeres Kochen mit Wasser eine Art von Kleister, welche sehr leicht in Gährung übergeht.

5) Fungin. Die Pilze liefern eine eigenthümliche Art von Faserstoff, welche sich dem thierischen durch Stickstoffgehalt nähert. Das Fungin ist weiss oder gelblich, im feuchten Zustande weich und etwas elastisch. Sein Verhalten in der Hitze weicht von dem der Holzfaser dadurch ab, dass Stickstoff gegenwärtig ist. Die Asche enthält viel phosphorsauren Kalk. Der Stickstoffgehalt bewirkt auch, dass das Fungin in Wasser mit Aasgeruch fault, wobei sich etwas Schwefelwasserstoff entwickelt. Schwefelsäure wirkt zersetzend, bildet aber weder Zucker noch Holzschwefelsäure; Salpetersäure giebt Oxalsäure, Pikrinsalpetersäure, Blausäure, aber kein Kyanidin. Kochende Salzsäure bewirkt die Bildung einer gallertartigen Substanz, Alkalien geben damit eine seifenartige, durch Säuren fällbare Lösung. Das Fungin schlägt die Gerbsäure aus ihren Lösungen nieder und gerbt sich damit. Aehnlich verhält sich die Substanz der Tremellen.

6) Pollenin. Man hat bisher das Pollen der Pflanzen für grösstentheils aus einer eigenthümlichen stickstoffhaltigen Substanz bestehend angesehen. Das Lycopodium z. B. lässt nach Erschöpfung durch alle Lösungsmittel (welche etwas Zucker und fettes Oel ausziehen) fast 90 p. C. dieses Pollenins zurück. Im Allgemeinen zeichnet sich das Pollen durch seine vom Stickstoff abhängende Eigenschaft aus, unter Käsegeruch zu faulen, so wie durch seine ausserordentliche Verbrennlichkeit. Macaire will indess im Cedernpollenin gar keinen Stickstoff gefunden haben. Das Lycopodium wird von Salpetersäure wie Fungin zersetzt. Dattelnpollenin und Typha-Pollenin werden beide von Alkalien im Kochen verändert, von concentrirter Salzsäure

aufgelöst. Fritzsche zeigte, dass diese Betrachtungsart des Pollenins eine ganz falsche gewesen sei, indem er mikroskopisch die zusammengesetzte Structur der Pollenkörner nachwies. Diese Körnchen bestehen aus 2 — 3 Hüllen, von denen die äusserste durch Jod gebräunt wird; der Inhalt besteht aus einem halbflüssigen, in Wasser aufschwellenden, durch Säuren gerinnenden, durch Jod braunwerdenden Schleime, aus Oeltröpfchen und aus Stärkekörnchen. Da die äussere Hülle sehr dicht ist, so wirkt Wasser gar nicht auf Pollen, Aether und Alkohol ziehen nur etwas Fett aus; selbst Säuren und Alkalien können nur unvollständig einwirken. Unter diesen Umständen haben Elementaranalysen des Pollens keinen besondern Werth.

7) Rindensubstanz. Die Faser der Rinde ist nach Berzelius bestimmt von der Holzfaser verschieden, wofür Aussehen und sonstige physikalische Eigenschaften in Ermangelung genauer chemischer Untersuchungen *) als Beweis angeführt werden; dabei unterscheidet sich der abgestorbene Theil der Rinde nur dadurch, dass bei ihm alle Saftbestandtheile durch den Witterungseinfluss ausgelaugt oder zerstört sind. Eine besondere Species von Rindensubstanz, welche näher untersucht worden ist, bildet

8) Der Kork (*suber*, *suberin*) d. h. die todte Rinde der Korkeiche (*Quercus suber*). Wenn man den käuflichen Kork durch alle Lösungsmittel erschöpft **), so bleiben nach Chevreul 70 p. C. einer vom Korke selbst im Ansehen nicht verschiedenen, sehr leicht entzündlichen und verbrennlichen Substanz zurück, welche bei trockner Destillation auch etwas Ammoniak liefert, also Stickstoff enthält. Diese Substanz wird von Alkalien mit Zurücklassung von ein wenig Holzfaser gelöst; aus der Lösung fällen Säuren einen braunen Stoff, welcher durch Salpetersäure in Korksäure übergeführt wird. Schwefelsäure verkohlt den Kork, ohne Zucker oder Holzschwefelsäure zu bilden. Salpetersäure giebt mit Kork 14 — 17 p. C. Harz, 10 — 16 p. C. Oxalsäure, 14 — 19 p. C. Korksäure. Man erhält um so mehr Korksäure, je mehr der Kork durch Aether, Alkohol und Wasser erschöpft ist; Behandlung mit Alkalien vermindert aber die Ausbeute. Die Korksäure ist bereits beschrieben worden. Jod wirkt nicht auf Kork; dagegen löst Chlorjod nach Casaseca den Kork zu einer mussigen Masse auf, welche sich mit kochendem Wasser auswaschen lässt. Die neue Verbindung ist knetbar, mit

---

*) Doch giebt der Umstand, dass auch die Rinde der Obstbäume und der Birken durch Behandlung mit Salpetersäure Korksäure liefert, so wie dass sich die Birkenrindensubstanz in kochender Kalilauge auflöst, auch einen chemischen Beweis für die besondere Natur der Rindensubstanz.

Anm. des Uebers.

**) Wobei Aether nach Boussingault ein gelbes krystallisirbares Harz — Cerin — auszieht.

Anm. des Uebers.

dem Messer schneidbar, schwarzbraun, von aromatischem Geruche, aber geschmacklos, in Wasser nicht, aber in Alkohol und Aether löslich, an der Flamme schmelzbar, mit grüner Flamme brennbar; durch trockne Destillation erhält man Jod, Salzsäure und die gewöhnlichen Produkte, aber keine Korksäure; eben so bildet auch Salpetersäure keine Korksäure mit dieser merkwürdigen Substanz, deren Zusammensetzung noch nicht erörtert ist.

9) Die Epidermis der Pflanzen ist vollkommen unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und durchsichtig; dagegen variirt ihre Biegsamkeit und ihr sonstiges physikalisches Verhalten sehr. Chemisch ist sie noch nicht untersucht worden. Die Epidermis der Gräser (und mehrerer anderer Pflanzen) zeichnet sich durch einen beträchtlichen Gehalt an freier Kieselerde aus, welche hier ganz dieselbe Rolle spielt, wie der phosphorsaure Kalk in den Knochen. Die *Spongia lacustris* hat durch und durch ein solches Kieselerdeskelet *).

*) Eine medicinische Anwendung findet die Holzfaser nicht, nur die Chirurgie bedient sich natürlich des Holzes und der Gewebe in mechanischer Absicht. Auch die Verwendung des Pollens vom Lycopodium ist bekanntlich keine eigentlich medicinische. Hier und da vorkommende Verfälschungen des Lycopodiums müssen nach dem spec. Gewichte und dem Verhalten im Feuer beurtheilt werden. Desto häufiger sind die Anwendungen des Holzes in den Gewerben und zum Hausbedarfe. Was zunächst die Anwendung als Brennmaterial anlangt, so steht, abgesehen von Verschiedenheiten der Feuchtigkeit und der Textur, welche diese oder jene Holzart für besondere Zwecke brauchbar machen, die absolute Heizkraft des Holzes in dem Verhältniss der Menge von Kohlenstoff und Wasserstoff, unter Abzug derjenigen Quantität dieser Stoffe, welche von dem bereits in der Mischung des Holzes enthaltenen Sauerstoffe verbrennt werden können. Eine Aufzählung der verschiedenen Holzanalysen gehört mehr in die technische Chemie. Bei der Verwendung des Holzes zum Bauen, zu Meubles u. s. w. kommt es, wie wir gesehen haben, hauptsächlich darauf an, dasselbe von allen Saftbestandtheilen zu befreien, um es einestheils dauerhafter gegen Witterungseinflüsse, anderntheils weniger empfindlich gegen die Veränderungen des Feuchtigkeitszustandes der Atmosphäre zu machen. Dasselbe wird bezweckt durch die Vorbereitungen, welche man den webbaren Fasern angedeihen lässt. Hier kommt es jedoch gleichzeitig auf völlige Zerstörung des Farbstoffes an. Diese wird erreicht durch den schon erwähnten Process des Bleichens. Wird das Bleichen erst nach dem Weben vorgenommen, so wird der Bleichprocess dadurch complicirter, dass jetzt auch die Fette und der Schleim, welche theils durch die Hände der Arbeiter, theils als Schlichte in das Zeug gekommen sind, mit entfernt werden müssen. Darauf gründet sich die Anwendung des Kalks bei der Weissbleiche. Ueber das Verhalten der Faser zu den Beizen und Farbstoffen ist bereits

Capitel X.

Indifferente stickstoffhaltige organische Körper.

[Dieses Capitel zerfällt in zwei Hauptabschnitte, von denen der eine das Pflanzeneiweiss, den Kleber und die verwandten Stoffe umfasst, der andere aber die sogenannten Amide, d. h. jene Körper, welche durch Aufnahme von Wasser in ein wahres Ammoniaksalz überzugehen vermögen.

A) Pflanzeneiweiss, Kleber und verwandte Stoffe.

Die hier abzuhandelnden Stoffe sind von doppelter Wichtigkeit. Einmal nämlich hat Boussingault durch überzeugende Versuche dargethan, dass die nährende Kraft der Pflanzenstoffe in directem Verhältnisse zu ihrem Stickstoffgehalte steht. Es ergiebt sich diess aus Vergleichung der auf langer Erfahrung beruhenden sogenannten praktischen Aequivalente der Futterarten mit dem analytisch gefundenen Stickstoffgehalte. Eine weitere Erörterung dieses Punktes gehört jedoch in die Physiologie. Zweitens sehen wir diese stickstoffhaltigen Substanzen als die wirksamsten Vermittler organisch-chemischer Zersetzungen durch blosse Contactwirkung (Katalyse) auftreten, wobei wir hier nur der Hefe, des Klebers, der Diastase erwähnen und auf den Abschnitt von Stärkmehl und Zucker zurückverweisen dürfen. Aus beiden Erfahrungssätzen lässt sich auch schliessen, dass diese Substanzen, wenn sie

---

im Anhange zu der Lehre von den Farbstoffen gesprochen worden. Die Anwendungen des Korks sind ebenfalls bekannt. Auf der Eigenschaft der Holzfaser sich bei längerer Berührung mit Wasser etwas zu erweichen, in Folge angehender Zersetzung, beruht die Papierbereitung, zu welcher alle Pflanzentheile von nicht zu starrer und spröder Faser anwendbar sind, gewöhnlich aber nur die leinenen und baumwollenen Lumpen, deren Faser bereits gebleicht und durch den Gebrauch mürbe geworden ist, benutzt werden. Papier ist also chemisch nicht anderes als vegetabilischer Faserstoff. — Von den chemischen Zersetzungsprodukten des Holzes wird meist wenig Gebrauch gemacht (versteht sich mit Ausnahme der Destillationsprodukte), wie z. B. von dem Zucker. Indessen kann Holz sehr wohl zu Darstellung der Oxalsäure verwendet werden. Uebrigens bedürfen die bei Anwendung des Holzes noch in Betracht kommenden Punkte, z. B. die Sicherung der Holzfaser gegen Verderbniss durch Anstriche u. s. w. keiner besonderen theoretisch-chemischen Auseinandersetzung.

Anm. des Uebers.

gleich bei Bildung der Pflanzengewebe und Organe selbst nicht zu concurriren scheinen (ausser etwa das Eiweiss im Samen), auch für das Leben der Pflanzen von grosser Wichtigkeit sind und namentlich für die Entwicklung. Sie kommen daher auch vorzugsweise in dem Samen vor. Ueber ihre eigentliche chemische Constitution ist man noch sehr wenig im Klaren. Erst die neuere Zeit hat uns die Identität des Pflanzeneiweisses mit dem thierischen völlig erwiesen und über die Constitution des Emulsins einiges Licht verbreitet, während man über den Kleber und seine Verwandten im Allgemeinen noch ziemlich im Dunkeln ist. Alle diese Substanzen kommen darin überein, dass sie sehr leicht unter animalischem Geruche in Fäulniss übergehen.

1) Pflanzeneiweiss (*Albumen vegetabile*). Unter diesem Namen fassen wir die in kaltem Wasser mehr oder weniger löslichen, in der Siedhitze gerinnenden stickstoffigen Körper des Pflanzenreichs zusammen. Es giebt jedenfalls mehrere Varietäten solcher coagulirenden Stoffe, mit denen es sich vielleicht ähnlich verhalten mag, wie mit Eiweiss, Faserstoff, Blutroth im thierischen Körper, d. h. sie sind bei aller Verschiedenheit so nahe verwandt, dass sich der Uebergang des einen in den andern nicht recht nachweisen lässt. Man ist wohl auch jetzt noch nicht allgemein über die mit den verschiedenen recipirten Benennungen zu verbindenden Begriffe einig. Diese Einigung wird noch dadurch erschwert, dass die eiweissartigen Substanzen sich sehr häufig ziemlich hartnäckig mit andern nicht coagulirenden stickstoffigen Substanzen verbinden, wovon die Folge war, dass man oft Gemenge für einfache Stoffe erklärt und dadurch die Verwirrung vermehrt hat. Folgende Stoffe scheinen vor der Hand hier unterschieden werden zu müssen, obgleich deren wesentliche Identität wenig Zweifeln unterliegen mag:

a) Pflanzeneiweiss im engern Sinne, Eiweiss der Pflanzensäfte. Dieses entspricht dem im Serum der Thiere aufgelösten Eiweiss; es schlägt sich fast aus einem jeden durch Absetzenlassen völlig geklärten ausgepressten Pflanzensafte nieder, wenn man ihn bis über 50° erhitzt, mit Weingeist, Säuren oder Salzen versetzt. Aus dem käsigen Niederschlage entfernt man durch Weingeist das zurückgehaltene Chlorophyll. Man hat dann eine weissliche, nach dem Trocknen graue und hornartige Substanz, welche sich, einmal eingetrocknet, nicht wieder in Wasser auflöst, wohl aber darin aufquillt, sehr leicht in Fäulniss übergeht und sich überhaupt dem thierischen Eiweiss ähnlich verhält. Mulder hat nachgewiesen, dass dieses Eiweiss eben so gut, als das thierische, eine Verbindung eines bestimmten organischen Radikals, des Proteins, mit sehr kleinen, aber doch im atomistischen Verhältnisse stehenden Mengen von Schwefel und Phosphor (auch phosphorsaurem Kalk) ist. Man kann durch Behandlung mit verdünnter Salz-

säure den phosphorsauren Kalk entfernen und dann durch Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Essigsäure das Protein rein erhalten. Dieses ist frisch gallertartig, nach dem Trocknen gelblich, hart, spröde, geruch- und geschmacklos, hygroskopisch, nicht vor der Zersetzung, bei welcher es sich, wie Thierstoffe im Allgemeinen verhält, schmelzbar, schwerer als Wasser, darin nicht auflöslich, aber gallertartig aufquellend. Es löst sich auf in concentrirter Essigsäure und wird aus dieser Lösung durch Blutlaugensalz gefällt; in concentrirter Salzsäure wird es mit blauer Farbe (bei Ausschluss der Luft mit gelber) gelöst und in der Lösung bilden sich allmählig Humin und Salmiak; in concentrirter Schwefelsäure schwillt es zu einer Gallerte an, welcher man durch Wasser die überflüssige Säure entziehen kann, worauf eine unlösliche, mit Alkalien schwach verbindbare Verbindung (Proteinschwefelsäure), die nicht einmal sauer reagirt, zurückbleibt; concentrirte Salpetersäure verwandelt das Protein in einen orangegelben, in Wasser, Alkohol und Aether schwerlöslichen, mit Alkalien und Erden gelbe und rothe, nicht detonirende Salze bildenden Körper (Xanthoproteinsäure). Verdünnte Säuren lösen alle das Protein auf, aber Zusatz concentrirter Säuren fällt diese Lösungen wieder durch Wasserentziehung. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt eine rothe Färbung. Aetzkali (auch andere Alkalien und Erden) lösen das Protein unverändert auf; die Lösung wird, wenn man sie zuvor mit Essigsäure bis zu anfangender Trübung neutralisirt, von Cyaneisenkalium, Metallsalzen und Galläpfelinfusion gefällt. Kalihydrat im Ueberschuss zersetzt das Protein. So viel, um die Substanz im Allgemeinen zu characterisiren; das Speciellere hierüber gehört mehr in die animalische Chemie. Das Protein besteht übrigens aus 55,3 C, 7,0 H, 16,0 N, 21,7 O $= C_{40} H_{62} N_{10} O_{12}$ und sein Atomgewicht ist = 5529. — Dieser Stoff ist nun jedenfalls auch in den meisten andern Varietäten des Pflanzeneiweisses vorhanden, vielleicht sogar auch in den nicht coagulirbaren stickstoffigen Pflanzensubstanzen. Denn, wenn auch das Protein im Allgemeinen die Eigenschaften dieser Classe von Stoffen bedingt — welche auch in der That sehr übereinkommen, so können doch schon sehr kleine Beimengungen bei dem grossen Atomgewichte des Proteins beträchtliche Aenderungen hervorbringen. Der ganze Phosphor- und Schwefelgehalt des Eiweisses beträgt nicht 1 p. C. und eine Abweichung innerhalb dieser Grenzen bewirkt schon die Verschiedenheit des Faserstoffs vom Eiweiss. Es ist jedenfalls wichtig, dass die stickstoffigen Bestandtheile des Pflanzenreichs, welche besonders die Nahrhaftigkeit bedingen, dieselbe Grundverbindung enthalten, wie Faserstoff, Eiweiss, Käsestoff und Blutroth der Thiere. Indessen ist doch hier zu bemerken, dass die von Richardson über das Emulsin erlangten analytischen Resultate uns vorläufig noch von zu allgemeinen Folgerungen abhalten müssen. — Das in den Pflanzensäften aufgelöste Eiweiss entspricht, wie gesagt,

dem Serumeiweiss der Thiere. Sein Schwefelgehalt zeigt sich deutlich an dem Verhalten der alkalischen Lösung zu blankem Silber. Uebrigens ist dieses Eiweiss im rohen Zustande wenig untersucht worden. Es kommt in seinen allgemeinen Eigenschaften mit dem Protein überein.

b) In einer andern mehr dem Käsestoff der Thiere sich nähernden Form befindet sich das Pflanzeneiweiss in einigen Milchsäften. In ihnen ist das Eiweiss in Verbindung mit Wachs oder Fett auf ähnliche Weise suspendirt, wie in der Milch. In der Milch des Kuhbaums ist das schon beschriebene Galactin mit dem Eiweiss verbunden; man kann diese Milch kochen, ohne dass sie coagulirt, auch Alkohol bewirkt nur eine geringe Fällung, ausgenommen wenn man die Milch concentrirt hat, wo dann der Alkohol das Eiweiss als eine gallertartige, weisse, geschmack- und geruchlose, im verdünnter Salzsäure lösliche, nach dem Trocknen gelbbraune und harte Substanz ausfällt. — Etwas anders verhält sich der eiweissartige Stoff in der Milch der *Carica papaya*, denn diese Milch wird nicht allein durch Hitze, Säuren und Alkohol coagulirt, sondern setzt auch an der Luft von selbst schnell weisse Flocken ab. Guerin rechnet dieses Eiweiss zum Emulsin.

c) Das Eiweiss der ölhaltigen Samen (Emulsin, Amygdalin von Doebereiner, *Caséum végétal*) ist ebenfalls vielfach mit dem Käsestoff verglichen worden. Die Milch — Emulsion —, welche die hieher gehörigen Samen beim Zerstossen mit Wasser liefern, verhält sich jedoch wesentlich anders, als thierische Milch. Sie coagulirt nämlich noch unter 100° in käsigen Klumpen, aus welchen durch Alkohol (zuweilen nur durch Aether) das mit niedergerissene Fett ausgezogen werden kann. Säuren (auch Essigsäure) und Galläpfelinfusion fällen die Samenemulsionen, eben so Alkohol, und zwar selbst nach der Coagulation durch Alkohol, welche demnach unvollständig ist. Das in der Hitze coagulirte Emulsin löst sich nicht mehr in Wasser, auch nicht in kochendem Alkohol, aber in Säuren und Alkalien. Das durch Säuren coagulirte Emulsin löst sich sowohl im Ueberschuss der Säure, als in reinem Wasser. Die Lösung wird von Blutlaugensalz, Sublimat und Galläpfelinfusion gefällt. Durch Trocknen wird das Emulsin hornartig. Die Samenemulsionen setzen beim Stehen eine Art von Rahm ab; an der Luft werden sie mit der Zeit sauer und gerinnen. Aus dem früher bei Bittermandelöl Erwähnten ist bekannt, dass das Emulsin der Mandeln, nach andern auch der Hanfsamen, Senfsamen und Mohnsamen, die Fähigkeit besitzt, mit Amygdalin Bittermandelöl zu liefern. Das Emulsin der Mandeln hat auch nach der S. 482 angeführten Analyse von Richardson eine Zusammensetzung, welche von der des Eiweisses sehr abweicht. Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, dass die besondern Wirkungen mancher Emulsinarten nicht sowohl auf einer völlig abweichenden Natur dieses Stoffs, als darauf beruhen,

dass mit dem Eiweiss eine noch unbekannte, die Abweichungen begründende Substanz verbunden ist; diese Substanz wird durch kochenden Alkohol, welcher das Eiweiss des Emulsins noch nicht coagulirt, unwirksam gemacht. Das schwefelhaltige Emulsin der Senfsamen lässt eine ganz ähnliche Betrachtung zu. Neuerdings will auch ROBIQUET den im Emulsin mit dem Eiweiss verbundenen Körper isolirt haben. Er nennt ihn Synaptase. Wenn man süsse, vom Oele befreite Mandelkleie mit ihrem doppelten Gewichte Wasser anrührt, 2 Stunden lang macerirt, filtrirt, abpresst, aus der Flüssigkeit durch Essigsäure das Eiweiss, nach dessen Abscheidung durch Bleiessig das Gummi fällt, auch dieses abfiltrirt, den Bleiüberschuss entfernt und die filtrirte und erwärmte Flüssigkeit mit Alkohol versetzt, so fällt die Synaptase nieder, welche man mit Alkohol auswäscht und im Vacuo trocknet. Sie ist hellgelb, theils porös, theils glänzend und spröde, leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich, an der Luft leicht zersetzbar, bei 60° coagulirend, in der Hitze unter Entwickelung saurer Dämpfe zersetzbar. Sie wird von Jod rosenroth gefärbt, von Galläpfelinfusion gefällt, von Säuren und essigsaurem Blei nicht afficirt. Auf Amygdalin wirkt sie noch bei 80° auf die bekannte Weise; gegen Stärkmehl verhält sie sich ganz indifferent.

d) Eiweiss der mehligen Samen (Kleber GMELIN, Zymom TADDEI, *vegetable albumen* THOMSON). Wenn man das Mehl der Getreidearten und Hülsenfrüchte (oder die geschrotnen und aufgequellten Samen selbst) mit Wasser durchknetet, so lange, als dieses Wasser noch von suspendirter Stärke milchig wird, so erhält man entweder einen grauen, elastischen, im Wasser unlöslichen Rückstand (BECCARIA's Kleber, von welchem weiterhin mehr die Rede sein wird), welcher sich in kochendem Alkohol bis auf einen Rückstand von Eiweiss auflöst — oder man erhält keinen solchen Rückstand und dann fällt das Eiweiss aus der nach völligem Absetzen der Stärke klar gewordenen Flüssigkeit beim Erhitzen in käsigen Flocken nieder. Auch in der ersten Form ist das Eiweiss keineswegs ganz unlöslich, denn man kann durch Behandlung des frischen Klebers mit Wasser auch geringe Mengen Eiweiss ausziehen. Der Unterschied liegt nur darin, dass in jenem Falle, welcher namentlich beim Weizen eintritt, das Eiweiss nur mit unlöslichen Stoffen, im letztern auch mit einer leichtlöslichen Substanz (beim Roggen Gummi) verbunden ist. Dieses Eiweiss ist jedenfalls ganz dieselbe Substanz, welche auch aus den meisten andern Pflanzensäften durch Hitze in Flocken ausgeschieden wird, doch ist das Pflanzeneiweiss gerade in dieser Form, wenn auch oft noch in Verbindung mit Pflanzenleim, am meisten untersucht. Da man das Eiweiss nur durch Behandlung mit kochendem Alkohol vollkommen reinigen kann, so kennt man es rein auch nur im coagulirten Zustande. Es ist dann sehr contrahirt, nicht mehr elastisch, und giebt beim Eintrocknen eine graulichе, harte Masse, welche in Wasser nur wenig aufquillt, aber schnell

in Fäulniss übergeht. In der Hitze giebt das Eiweiss brenzliche, ammoniakalische und cyanhaltige Produkte und eine stickstoffhaltige Kohle, mit Salpetersäure giebt es Stickstoffoxyd, Oxalsäure, ein talgartiges Fett und einen gelben bittern Stoff (jedenfalls Mulders Xanthoproteinsäure). Von conc. Salzsäure wird es mit blauer Farbe gelöst, in Essig- und Phosphorsäure quillt es nur auf, doch löst es sich, im frischgefällten Zustande (aus der alkalischen Lösung) auch in den letztern. Von Aetzkali wird es, mit Hinterlassung von Unreinigkeit leicht gelöst; die gesättigte Lösung, welche beim Abdampfen eine weisse Masse hinterlässt, wird von Säuren und Metallsalzen gefällt, kurz, verhält sich wie Proteinlösung. Kohlensaure Alkalien und Aetzammoniak lösen das coagulirte Eiweiss nicht. Die sauren Lösungen werden von Sublimat, Blutlaugensalz, Gallapfelaufguss, so wie von kohlensaurem, aber nicht von ätzendem Ammoniak gefällt. Letzterer Niederschlag ist zum Theil in Wasser und die Lösung coagulirt nicht in der Hitze, wird aber von Salzsäure und Sublimat gefällt. Auch das frische aufgequollene Eiweiss verbindet sich direct mit Sublimat. Da sich hiernach dieses Eiweiss völlig als eine Proteinverbindung verhält, ist eine weitere Erörterung nicht nöthig. Das Protein ist hier mit Schwefel verbunden und dieser Schwefelgehalt des Pflanzeneiweisses ist längst bekannt. In wie fern das Eiweiss an den eigenthümlichen katalytischen Wirkungen des Klebers, so wie an der Fermentbildung einen Antheil habe, oder nicht, ist zwar nicht direct ermittelt, doch scheint es dabei keineswegs wesentlich zu sein.

2) Kleber (*Gluten vegetabile*). Unter diesem Namen verstand Beccaria zuerst den Inbegriff aller jener Substanzen, welche im Getreidemehle ausser dem Stärkmehl vorhanden sind, also auch das vorhin genannte Eiweiss mit. Er gab diesen Namen ganz besonders der grauen, zähen und elastischen Substanz, welche zurückbleibt, wenn man Weizenmehl mit Wasser in einem Tuche knetet, bis alles Stärkmehl entfernt ist. Es fiel bald auf, dass sich diese Substanz in vielen Stücken dem Eiweiss der Thiere nähert; als daher durch Einhof und Andere gezeigt wurde, dass sich aus jenem rohen Weizenkleber eine in kochendem Alkohol lösliche und eine darin unlösliche Substanz vorfinde, welche letztere dem Eiweiss ganz ähnlich sei, gaben manche diesem Eiweiss dem Namen reiner Kleber. Wir halten es für besser, mit Kleber im Allgemeinen den in Alkohol auflöslichen Antheil des rohen Klebers, Taddei's Gliadin, zu bezeichnen. Aber auch dieses Gliadin ist keineswegs ein einfacher Stoff und man muss darin namentlich einen in Wasser unlöslichen (aber aufquellenden) und einen darin löslichen Antheil unterscheiden. Ersterer ist das, was Berzelius Pflanzenleim (*Colle vegetale*, *Glutin*) genannt hat, aber nicht überall ein ganz gleiches Verhalten zeigt (Legumin, Zëin); letzterer besteht aus Gummi, Mucin Saussure's, Diastase, und zwar entweder gleichzeitig aus diesen allen, oder immer nur

aus je einem dieser Stoffe, was aber, so wie überhaupt das gegenseitige Verhältniss dieser Substanzen, noch nicht recht hat ermittelt werden können. So viel ist gewiss, dass gerade dieser in Wasser lösliche Antheil die Hauptrolle bei den katalytischen Wirkungen des Klebers spielt. Ehe wir zu Betrachtung der einzelnen Stoffe übergehen, muss jedoch Einiges über die Eigenschaften des rohen Weizenklebers beigebracht werden.

a) Roher Kleber wird aus Weizen auf die angegebene Art dargestellt, bildet eine bräunlichgraue, elastische, klebrige, nach dem Trocknen helle und durchscheinende, geschmack- und geruchlose Substanz; löst sich etwas in kaltem Wasser, die Lösung gerinnt aber bei 62°; durch Kochen mit Wasser wird er hart und unlöslich, doch bewirkt längere Digestion im Papinschen Digestor durch Zersetzung auf ähnliche Weise eine stinkende Auflösung, wie diess durch längeres Kochen des thierischen Eiweisses geschieht. An der Luft bläht sich Kleber in der Hitze auf, und verbrennt unter Horngeruch, bei trockner Destillation und durch Behandlung mit conc. Salpetersäure giebt er die mehrmals erwähnten Produkte. Chlorwasser verwandelt den Kleber in ein grünliches Coagulum; kalte Schwefelsäure löst ihn scheinbar unverändert mit brauner Farbe; conc. Salzsäure bewirkt eine bläulichbraune (violette, rothe) Lösung, in welcher sich mit der Zeit Ammoniak bildet. Auch Alkalien lösen den Kleber auf, die Lösung giebt deutlich Schwefel zu erkennen. Bei längerer Berührung mit Wasser zersetzt sich der Kleber schnell, wird weich, schwillt auf und entwickelt dabei ein Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoffgas, während sich in der Flüssigkeit Ammoniaksalze und freie Säuren bilden; diese von fauligem Geruche begleitete Zersetzung bewirkt endlich die Verwandlung des Klebers in eine braune, schmierige Masse, welche sich wie ein Gemenge von in Alkohol löslichem Fett und Humin zu verhalten scheint. Der rohe Kleber hat die Eigenschaft, einen Kleister, welcher das doppelte seines Gewichts an trockner Stärke enthält auf dieselbe Weise wie von der Diastase erwähnt worden ist, in Gummi und Zucker zu zerlegen; auch bei Ausschluss der Luft. Wendet man gleichzeitig Schwefelsäure und Kleber an, so entsteht kein Zucker, daher also auch nicht bei Behandlung rohen Mehles mit Schwefelsäure. Hieraus ist zu erklären, dass in einem mit rohem, kleberhaltigem Mehle gemachten Teige sich die Zuckerbildung von selbst einleitet. — Dass die Elementaranalysen des rohen Klebers, als eines Gemenges, nicht ganz gleich ausfallen konnten, auch keinen besondern Werth haben, ist klar. Marcet fand 55,7 C, 7,8 H, 14,5 N, 22,0 O, Zeeneck dagegen 45,80 C, 3,37 H, 20,5 N, 30,33 O *).

*) Auf der Gegenwart des rohen Klebers und den Eigenschaften seiner Bestandtheile beruht, wie wir schon öfters angedeutet haben, die Eigenthümlichkeit des Mehles und der Unterschied desselben vom Stärkemehl.

b) **Pflanzenleim**, *Colle vegetale*, *Glutin*. Dieser zuerst von Berzelius vollständig characterisirte Stoff wird in Gesellschaft von Gummi *) und Mucin aus dem rohen Kleber durch heissen Alkohol aufgelöst; dieses Gemenge ist Tadde's Glindin. Reiner erhält man den Pflanzenleim, wenn man jene wässerigen Flüssigkeiten, welche bei Bereitung der Stärke aus Getreidearten über der abgesetzten Stärke stehen, durch Erhitzen von Eiweiss befreit, filtrirt, concentrirt, durch Alkohol das Gummi niederschlägt und die alkoholische Flüssigkeit nach Vermischung mit Wasser destillirt. Die alkoholischen Auszüge des rohen Klebers werden ebenfalls mit Wasser destillirt, wobei sich der meiste Kleber, in Verbindung mit Mucin ausscheidet, ein Theil aber durch Gummi im Wasser aufgelöst erhalten wird. Aus dieser Lösung, welche von Bleiessigsalz nur bei Gegenwart freier Säure gefällt wird, kann er wie

---

Von den Anwendungen des Mehls ist hier nichts weiter beizubringen, da die Hauptsache — die Brodbereitung — erst im Abschnitte von der Gährung erörtert werden kann. Dagegen ist hier die Art und Weise zu erwähnen, wie man Stärkmehl und Mehl und ihre gegenseitigen Verfälschungen erkennt, da es nach dem bei Stärkmehl Angeführten klar ist, dass zu manchen Zwecken nur kleberhaltiges Mehl, zu andern nur reines Stärkmehl dienen kann. Es kommen vor Verfälschungen des reinen Stärkmehls mit wohlfeilen Sorten von Getreidemehl, des besten Weizenmehls mit Kartoffelstärke, des Getreidemehls oder Stärkmehls mit Mehl von Hülsenfrüchten. Hierbei ist nun zu bemerken, dass nach Boettger ein kleberhaltiges Mehl, wenn es mit kochendem Wasser tüchtig durchgerührt wird, auf der Oberfläche einen bleibenden Schaum giebt, während reine Stärke diess nicht thut. Dieser Schaum verschwindet nach Cavalie, wenn er von Kleber herrührt, durch verdünnte Säure, was wieder nicht geschieht, wenn Legumin vorhanden ist; hierauf beruht also die Erkennung des Mehls der Hülsenfrüchte. Durch die schwärzliche Färbung, die es vermöge eines Gerbstoffgehalts der Schalen giebt, lässt sich obenein Linsenmehl von Bohnen- und Erbsenmehl unterscheiden. Um nun auch eine ungefähre quantitative Bestimmung des Verhältnisses von Mehl und Stärke zu erhalten, ist das von Cavalie angegebene Verfahren sehr gut; dieses beruht darauf, dass reines Weizenmehl mit alkoholischer Kalilösung eine Flüssigkeit giebt, die durch Jod nur grünlichgelb gefärbt wird, während ein Stärkegehalt unter gleichen Umständen eine blaue Nuance erzeugt, die durch alle Stufen bis zu dem reinen Blau durch reine Stärke übergeht. Es handelt sich also bloss darum, bei allen Versuchen mit ganz gleichen Verhältnissen zu arbeiten und die Resultate mit vorher im Allgemeinen gewonnenen Normalresultaten zu vergleichen, was natürlich hier nicht speciell angeführt werden kann.

Anm. des Uebers.

*) Dieses Gummi verhält sich wie das gewöhnliche und ist nicht weiter untersucht. Anm. des Uebers.

oben erhalten werden. Von dem Mucin kann man den Pflanzenleim vollständig nur durch Essigsäure und Wasser trennen. Er ist blassgelb, zähe, mehr oder weniger klebrig, geschmacklos, von besonderem Geruche, lässt sich zu einer durchscheinenden gelben Masse eintrocknen. In der Hitze und gegen Salpetersäure verhält er sich wie stickstoffige Substanzen überhaupt. In Wasser quillt er nur auf und fault darin bald. Alkohol löst ihn in der Hitze vollständig auf, in der Kälte aber nur mit milchiger Ausscheidung von Mucin, welches auch die concentrirten Kleberlösungen schleimig macht. Aether und Oele wirken nicht lösend. Essigsäure bewirkt ein bedeutendes Aufquellen, worauf sich die Masse mit Zurücklassung von Mucin in Wasser löst, doch bleibt die Lösung schleimig und milchig. Die saure, möglichst (was sehr schwierig ist) von Mucin befreite Lösung wird von Ammoniak in Flocken gefällt, die eigentlich den reinen Pflanzenleim darstellen, der sich nun etwas in Wasser löst und getrocknet durchsichtig und gelb erscheint. Er quillt in verdünnten Säuren auf und bindet Säure ohne sich zu lösen; die entstandene Verbindung löst sich aber in säurefreiem Wasser und Alkohol; und zwar die salpeter- und salzsaure sehr leicht, die schwefelsaure schwierig. Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure fällen die gesättigten Lösungen des Pflanzenleims in Alkalien oder Essigsäure, Phosphor- und Essigsäure bewirken dagegen keine Fällung des Klebers, nur Abscheidung von Mucin. In Aetzkali löst sich Pflanzenleim unklar auf und giebt damit eine neutrale, weisse Verbindung. Ammoniak löst Pflanzenleim wenig auf, aber der von Ammoniak in einer sauren Pflanzenleimlösung entstandene Niederschlag ist in Ammoniaküberschuss löslich. Eben so Kalkwasser, Erd- und Metallsalze geben mit Pflanzenleim-Kali Niederschläge. Kohlensaure Alkalien fällen Pflanzenleim aus den sauren Lösungen, der Niederschlag ist aber in Wasser löslich und nicht mehr klebrig. Von Sublimat und Galläpfelinfusion, nicht aber von Bleisalze und schwefelsauren Eisenoxyd werden die Pflanzenleimlösungen gefällt. Sublimat giebt damit eine ähnliche nicht faulende, hart werdende Verbindung, wie mit Eiweiss — Der Pflanzenleim besteht nach Boussingault aus 53,75 C, 7,55 H, 14,50 N, 24,2 O. — Aus Roggen und Gerste lässt sich der Pflanzenleim etwas schwieriger isoliren, da er in ersterem durch innige Verbindung mit Gummi sehr löslich, in letzterer sehr hartnäckig mit dem Stärkmehl verbunden ist. Daher entstehen auch kleine, von der Cohäsion und Verunreinigungen abhängende Differenzen der Eigenschaften, die wir hier nicht weiter berühren können, da sie nicht das Wesentliche treffen.

c) Mucin nennt Saussure jene schleimige Substanz, welche den Pflanzenleim begleitet und sich von demselben durch Schwerlöslichkeit in Alkohol und Säuren unterscheidet. Sie bildet einen farblosen, stickstoffhaltigen Schleim und kann nach Saussure auch erhalten werden, wenn man aus der kochendheiss filtrirten und concentrirten alkoholischen Kleberlösung durch Wasser

den Pflanzenleim niederschlägt. Das Mucin bleibt gelöst. Mucin löst sich in 25 Th. Wasser, dagegen in Alkohol selbst im Kochen nur wenig; die Lösung wird gefällt durch Sublimat und Bleisalze, aber stark gefällt durch schwefelsaures Eisenoxyd und Gallöpfeleinfusion. Mucin verwandelt Stärke in Zucker und Gummi. Viele haben die, nach Payen's ausdrücklicher Versicherung nur in dem gekeimten Samen vorhandene Diastase unbedingt für identisch mit dem Mucin erklärt, indessen bedarf diess doch noch näherer Untersuchung, obgleich auch der Darstellung Diastase wohl ein Gemenge ist.

d) Diastase ist von Payen und Persoz jene eigenthümliche Substanz genannt worden, welche sich in den keimenden Getreidesamen in der Nähe der Keime (ungewiss auch in den Augen der Kartoffeln) entwickelt — wenigstens vor dem Keimen nicht angetroffen wird — und die Eigenschaft, Stärkmehl in Zucker und Gummi zu zerlegen, im höchsten Grade besitzt. Seine Wirkung auf Stärkmehl ist oben bereits hinreichend erörtert worden. Man erhält die Diastase, wenn man frisch gekeimtes Gerstenmalz zerstösst, mit seinem gleichen Gewichte Wasser anfeuchtet, abpresst, aus der unklaren Flüssigkeit durch Alkohol das Eiweiss entfernt und die davon abfiltrirte klare Lösung nun noch so lange mit Alkohol versetzt, als etwas niederfällt. Der Niederschlag wird durch Abwaschen mit Alkohol, wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen durch Alkohol von Eiweiss gereinigt und dann bei mässiger Wärme möglichst rasch getrocknet. Diastase ist ein fester, weisser Körper, löslich in Wasser und Weingeist, von 0,93 spec. Gew., unlöslich in Alkohol; die wässerige Lösung ist neutral, durch Bleiessig nicht fällbar, zersetzt sich aber äusserst leicht an der Luft. Durch Erhitzung bis 100°, durch Gerbestoff u. s. w. geht die Wirkung auf Stärkmehl verloren. Der Stickstoffgehalt der Diastase soll sich mit grösserer Reinheit vermindern.

e) Zëin nennt Gorham den Pflanzenleim des Maises, welcher ganz so dargestellt wird, wie der des Weizens. Es ist gelb, weich, zähe, klebrig, geruch- und geschmacklos, nach Gorham stickstofffrei — nach Bizio nicht; von einem spec. Gew. = 1,0347, nicht allein in Alkohol, sondern auch zum Theil in Aether löslich. Zëin wird von Salzsäure gar nicht, von Schwefelsäure mit purpurrother Farbe, auch von Essigsäure gelöst; conc. Salpetersäure verwandelt es in eine butterartige Masse, welche sich mit Oelen mischt und leicht in Alkohol auflöst.

f) Legumin. Die Hülsenfrüchte enthalten eine stickstoffige Substanz von eigenthümlichem Verhalten. Wenn man nach Einhof Erbsen mit Wasser zerstösst, die Flüssigkeit durchseiht und hinstellt, so setzt sich zuerst reine, dann pflanzenleimhaltige Stärke ab und Pflanzenleim bleibt in der Flüssigkeit, welche sich nicht filtriren lässt, suspendirt. Die trübe Flüssigkeit lässt in der Hitze Pflanzenleim und Eiweiss zusammenfallen, ersteren allein aber durch Verdünnung mit Wasser und Ruhe. Der Pflanzenleim wird hier als weisses,

geschmack- und geruchloses, wegen eines Gehalts an saurem phosphorsaurem Kalk stets sauer reagirendes Pulver erhalten. Gegen Lösungsmittel verhält er sich wie Pflanzenleim aus Weizen nur löst er sich auch leicht in kohlensauren Alkalien; in einer Auflösung von kohlensaurem Kalk wird er hart *) und ist dann in kohlensaurem Kali fast unlöslich. — Braconnot fand ebenfalls, dass sich der Pflanzenleim der Hülsenfrüchte, den er Legumin nennt, beim Abdampfen nur in Häuten und nur nach langer Ruhe auch am Boden absetze. Er fand das Legumin nicht von saurer Reaction und von einem zwischen Eiweiss und Pflanzenleim inne stehendem Verhalten. Es ist grüngrau, in Alkohol unlöslich, wird aber durch Auskochen mit Alkohol weiss. In verdünnten Pflanzensäuren löst es sich auf, von concentrirten Säuren aller Art wird es coagulirt, das Coagulum löst sich nicht in Wasser, aber beim Kochen in der Säure auf. Längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt das Legumin, eben so mit Salpetersäure. Reine und kohlensaure Alkalien, Kalk- und Barytwasser geben mit Legumin schäumende Lösungen — worauf ein Mittel gegründet werden kann, Verfälschungen anderer Mehlsorten mit Mehl von Hülsenfrüchten zu erkennen. Die Lösungen coaguliren beim Kochen. Jod giebt in der Kälte eine lösliche Verbindung mit Legumin; bei Erhitzung fällt ein rothgelbes Coagulum nieder, welches ohne Verlust seiner Farbe getrocknet werden kann, in Wasser und Alkohol nicht, aber in Ammoniak ohne Farbe löslich und aus dieser Lösung durch Säuren mit gelber Farbe fällbar ist. Stärke färbt es blau; bei 100° giebt es sein Jod ab. — Braconnot reinigte sein Legumin durch Auflösen in kohlensaurem Ammoniak und Fällen mit Alkohol, er fand daher alkalische Reaction, welche jedoch dem Legumin an sich nicht zugehört **).]

---

*) Daher sich Hülsenfrüchte in kalkhaltigem Brunnenwasser nicht weich kochen sollen. Anm. des Uebers.

**) Einer Erwähnung bedarf hier jedenfalls auch die unter den Namen Baregin, Theiothermin, Glairin, Zoogen bekannte stickstoffhaltige Gallerte, welche sich hauptsächlich in heissen und besonders schwefelhaltigen Quellen, nicht selten aber auch in kalten und schwefelfreien Mineralwässern bildet. Die Substanz ist im Allgemeinen graulichweiss, wenig in Wasser löslich, in der Wärme von schwachem Fleischbrühengeschmack, enthält Stickstoff (bei Schwefelquellen Schwefel als zufälliger Bestandtheil). Sie fault sehr schwer; mit Alkalien giebt sie seifenartige Lösungen, auch von Säuren wird sie gelöst. Die wässerige Lösung wird von Alkohol, Bleiessig, salpetersaurem Silber, Galläpfelinfusion, aber nicht von Sublimat gefällt. Indessen zeigen sich mannichfache Abweichungen in diesen Eigenschaften. Ueber den Ursprung und die wahre Natur des Stoffes ist man noch sehr uneinig. Bory St. Vincent und Dutrochet behaupteten, die Masse sei stets eine lebende

B) Amidverbindungen.

Was man unter dem Namen „Amid" im Allgemeinen zu verstehn hat, ist bereits S. 4 erklärt worden. Die Zahl der Körper, welche sich als Amidverbindungen betrachten lassen ist gegenwärtig nicht ganz unbedeutend, sie bieten indess zum Theil noch kein grosses Interesse dar, da nur wenige genauer untersucht sind.

1) **Oxamid.** Dieser Körper wird nach Dumas entweder durch Erhitzung des oxalsauren Ammoniaks in verschlossenen Gefässen, oder durch Fällung der Verbindungen der Oxalsäure mit Aether und Holzäther mittels wässerigen Ammoniaks erhalten. Im letztern Falle entsteht neben dem Oxamid nur Wein- oder Holzgeist, von denen man das Oxamid leicht trennen kann. Im erstern Falle zeigen sich auch Ammoniak, Kohlensäure, Cyan u. s. w., welche jedoch nach Mohr nur Zersetzungsprodukte des Oxamids sind; Mohr schlägt daher vor, zu Darstellung des Oxamids ein Gemenge von oxalsaurem Ammoniak und Salmiak zu destilliren, da der letztere eher sublimirt, als das Oxamid zersetzt wird. — Man erhält das Oxamid als weisses, pulveriges, in Wasser kaum, in Weingeist und Aether nur wenig lösliches, an der Luft ohne Zersetzung flüchtiges, bei trockner Destillation sich zum Theil unter Bildung von Cyan und Abscheidung von Kohle zersetzendes Pulver. In glühenden Glasröhren zersetzen sich die Dämpfe des Oxamids und es bildet sich dabei nach Liebig kohlensaures Ammoniak, Blausäure, Kohlenoxydgas und Harnstoff. Kalium zersetzt in der Wärme das Oxamid heftig, es bilden sich Cyankalium, kohlensaures Ammoniak und Kohlenoxydgas. Schwefelsäure wirkt auch nur in der Wärme zersetzend, indem gleiche Vol. Kohlensäure und Kohlenoxydgas entweichen und schwefelsaures Ammoniak zurückbleibt. Kalilauge in Ueberschuss bewirkt unter Ammoniakentwickelung Bildung von oxalsaurem Kali. — Das Oxamid besteht aus 27,08 C, 4,54 H, 31,02 N, 36,36 O $= C_2 O_2 + N_2 H_4$.

2) **Benzamid.** Beim Bittermandelöl ist bereits der Verhältnisse, unter denen sich das Benzamid bildet, Erwähnung geschehen. Man erhält es, wenn man Ammoniakgas von Chlorbenzoyl absorbiren lässt oder Bittermandelwasser mit Salzsäure zersetzt, allemal gemengt mit Salmiak und zuweilen auch benzoësaures Ammoniak. Durch kaltes Wasser kann man den Salmiak

---

Conferve, *Anabaina*, *Nostoch thermalis*. Indessen hat Turpin neuerdings zu zeigen versucht, dass es auch ein formloses Glairin gebe, welches aber mit Spuren der *Anabaina thermalis* vermengt sei, die sich unter günstigen Umständen entwickeln, so dass dann das fasrige, zuweilen selbst grüne Baregin entsteht. Indessen hält Turpin nur das formlose Glairin für das wahre. Anm. des Uebers.

fortwaschen. Auch durch Behandlung von Hippursäure mit Bleihyperoxyd wird Benzamid erhalten. — Das Benzamid ist durch seine Krystallisationsverhältnisse sehr characterisirt. Aus der kochendgesättigten Lösung schiesst es nämlich bei raschem Erkalten nach Art des chlorsauren Kalis an; bei langsamem Erkalten entsteht eine aus feinen Nadeln zusammengehäufte Masse, in welcher sich mit der Zeit einzelne grosse perlmutterglänzende, durchsichtige Krystalle bilden, in die endlich die ganze Masse übergeht. — Das Benzamid ist bei 115° schmelzbar, weiterhin unter Bittermandelgeruch unverändert destillirbar, verbrennlich, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Kochen mit starken Säuren und Alkalien zerfällt es in Benzoësäure und Ammoniak. Durch Erhitzung mit Baryt schmilzt es halb und zerlegt sich in Ammoniak und ein süsses Oel (Benzid?), welches man auch erhält, wenn Benzamiddämpfe durch glühende Röhren geleitet werden, oder Benzamid mit Kalium zusammengeschmolzen wird. Eisenoxydsalze werden von Benzamid nicht gefällt, aber beim Kochen fällt benzoësaures Eisenoxyd nieder. — Das Benzamid besteht nach Liebig und Wöhler aus 69,73 C, 5,69 H, 11,53 N, 18,05 O $= C_{14} H_{10} O_2 + N_2 H_4$, d. h. Benzoyl-Amid; nach Mitscherlich's Theorie würde es sein $= C_{12} H_{10} + C_2 O_2 + N_2 H_4$, d. h. eine Verbindung von Benzid mit Oxamid.

3) Benzimid. Auch die Bildung dieses Körpers ist bereits S. 491 erwähnt worden. Man stellt ihn dar, indem man das harzige Gemenge von Benzoïn, Benzimid und Bittermandelöl in kochendem Alkohol löst und erkalten lässt. Nur das Benzimid krystallisirt in kleinen Nädelchen und Lamellen, welche flockig zusammengehäuft, perlmutterglänzend, weiss, geruchlos, in Wasser gar nicht, in Alkohol und Aether wenig löslich, in der Hitze schmelzbar, ohne Zersetzung destillirbar sind. Das Benzimid wird von conc. Salpetersäure in der Hitze gelöst, Alkohol bildet mit dieser Lösung unter lebhafter Reaction Benzoëäther; siedende Salzsäure löst das Benzimid ebenfalls, die Lösung wird nicht von Wasser und Ammoniak gefällt; Schwefelsäure löst das Benzimid in der Kälte mit indigblauer Farbe, in der Hitze tritt Zersetzung ein, wobei die Flüssigkeit schwarz und etwas Benzoësäure gebildet wird. Kali zerlegt das Benzimid nur bei Concurrenz von Weingeist und bildet benzoësaures Kali. Das Benzimid besteht nach Laurent aus 74,86 C, 4,94 H, 7,00 N, 13,20 O, woraus der Verfasser die Formel $C_{14} H_{10} O_2 + NH$, d. h. Benzoyl + Imid, construirt; man kann indessen eben so gut $C_{28} H_{18} O_4 + N_2 H_4$ (Bibenzamid) oder nach Mitscherlich's Theorie $C_{12} H_{10} + C_{14} H_{10} O_3 + C_2 O_2 + N_2 H_4$, d. h. Benzamid + Benzoësäure, schreiben. Es ist übrigens noch nicht bestimmt erwiesen, dass sich bei Zersetzung des Benzimids durch Kali 2 At. Benzoësäure und 1 At. Ammoniak bilden.

4) **Hydrobenzamid, Benzhydramid und Benzoïnamid,** diese drei von LAURENT dargestellten, noch sehr problematischen Körper, sind bereits S. 490—491 hinlänglich beschrieben worden. Es ist indessen keineswegs wahrscheinlich, dass diese Körper wirkliche Amidverbindungen sind.

5) **Succinamid** (Bisuccinamid) bildet sich nach D'ARCET wenn wasserfreies Ammoniakgas von wasserfreier Bernsteinsäure absorbirt wird. Es ist weiss, schmelzbar, flüchtig, krystallisirt aus der wässerigen und alkoholischen Lösung in grossen Krystallen, löst sich sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, entwickelt beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak während sich bernsteinsaures Kali bildet. Besteht nach D'ARCET aus 49 C, 5 H, 14 N, 32 O $= C_8 H_6 O_4 + N_2 H_4$, was mit 2 At. Wasser saures bernsteinsaures Ammoniak giebt.

6) **Asparamid** s. Asparagin S. 96.

7) **Naphthalimid** wird nach LAURENT erhalten, wenn man naphthalinsaures Ammoniak destillirt. Es bildet farb-, geruch- und geschmacklose, leichte, schmelz- und sublimirbare Krystallschuppen, welche sich in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösen, von Chlor und von Säuren nicht verändert, aber von concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Naphthalinsäure und Ammoniak aufgelöst werden; dieselbe Veränderung erleidet es durch Kochen mit Kalihydrat. Es besteht aus 64,6 C, 2,8 H, 8,9 N, 23,7 O $= 2(C_{10} H_4 O_3) + N_2 H_3$ nach LAURENT oder $2(C_{10} H_2 O_3) + N_2 H_4$ nach BERZELIUS.

8) **Aetheroxamid** s. im Abschnitte von der Gährung und deren Produkten.

[9) **Chlorosamid.** Wenn man über trocknes Chlorsalicyl, oder Chlorspiroyl trocknes Ammoniakgas leitet, so bildet sich unter Entwicklung von Wasser eine gelbe harzige Masse; aus Alkohol krystallisirt dieselbe in gelben irisirenden Schüppchen, welche von Salmiak frei, geschmacklos, in Wasser kaum, in absolutem Aether und Alkohol leicht löslich sind, in Wasser mit der Zeit gelb werden, in wässerigem Weingeist sich unter Ammoniakentwicklung zersetzen, durch Erhitzung mit Säuren oder Alkalien wieder Ammoniak und Chlorspiroyl liefern. Sie bestehen nach PIRIA aus 56,17 C, 3,43 H, 11,26 O, 22,69 Cl, 6,45 N $= C_{14} H_{10} O_2 Cl_2 N_2^4$. — **Bromosamid** entsteht auf ganz gleiche Art aus Bromspiroyl und hat eine ganz analoge Zusammensetzung.

10) **Salicylimid.** Löst man nach ETTLING Spiroylwasserstoff *) in seinem dreifachen Vol. Weingeist und setzt tropfenweise Ammoniak zu, so bil-

*) Die S. 475 bereits ausgesprochene Vermuthung der Identität des Spiräaöls mit dem Salicylwasserstoff von PIRIA hat sich seitdem durch genaue Untersuchungen von DUMAS und ETTLING bestätigt. LOEWIG's Formeln müssen durchgängig um ein Kohlenstoffatom erhöht werden,

det sich ein Brei feiner gelber Nadeln, welche sich in der Wärme auflösen und dann in der Ruhe wieder als goldgelbe, glänzende, durchsichtige, in Wasser ganz unlösliche Prismen anschiessen. In der Hitze zersetzen sich diese Krystalle, welche einmal gebildet, sich selbst in der Hitze nicht wie-

---

denn das Spiräaöl ist in der That der krystallisirten Benzoësäure isomerisch. Das rohe Spiräaöl fand Dumas = 69,1 C, 5,6 H, 25,3 O; Ettling bestätigt indessen das Bestehen desselben aus drei Körpern; auch er isolirte den sauren Bestandtheil durch Behandlung des Oels mit Kalilauge und Destillation des Produkts mit Schwefelsäure. Aus Salicin erhält man den Körper am besten, wenn man 1 Th. Salicin in 10 Th. Wasser löst, dann $2\frac{1}{2}$ Schwefelsäurehydrat mit 10 Th. Wasser verdünnt und alles dieses mit 1 Th. chlorsaurem Kali in einer Retorte mengt und destillirt. Den Kochpunkt fand Piria = 196 5°, Ettling 182 — 185°. Das saure Oel besteht nach Piria, Dumas und Ettling aus 69,3 C, 4,9 H, 25,8 O = $C_{14} H_{12} O_4$; was jedoch von Ettling nicht als $C_{14} H_{10} O_4 + H_2$, sondern als $C_{14} H_{10} O_3 + H_2 O$ d. h. als Hydrat einer der wasserfreien Benzoësäure isomerischen Säure, salicylige Säure genannt, betrachtet wird. Die Barytverbindung besteht nach Piria aus 41,15 C, 3,41 H, 32,57 O, 32,87 Ba = $C_{14} H_{10} O_4 Ba + 2 Aq$ (Salicylbaryum) oder $C_{14} H_{10} O_3 + Ba O + 2 Aq$ (salicylig. Baryt). Die Kupferverbindung ist wasserfrei und enthält 55,8 C, 3,4 H, 21,0 O, 20,8 Cu. Die durch Ammoniakflüssigkeit mit dem sauren Oele erzeugte Verbindung ist nach Ettling = $C_{14} H_{10} O_3 + N_2 H_8 O$. Die Eigenschaften aller dieser Verbindungen sind übrigens die früher angegebenen. Dasselbe gilt von der Chlor- und Bromverbindung; erstere besteht nach Piria aus 54,1 C, 3,3 H, 20,5 O, 22,1 Cl = $C_{14} H_{10} O_4 Cl_2$, letztere aus 42,4 C, 2,5 H, 16,2 O, 38,9 Br = $C_{14} H_{10} O_4 Br_2$. Wenn man das saure Oel mit Aetzkali in Ueberschuss behandelt, die unter Wasserstoffentwicklung erhaltene rothbraune Masse in Wasser löst und mit Salzsäure fällt, so erhält man eine in weissen Nadeln sublimirbare, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Säure, Salicylsäure, welche nach Piria aus 61,2 C, 4,4 H, 34,4 O = $C_{14} H_{10} O_3 + Aq$ besteht und bei Verbindung mit Silberoxyd ihr Wasser abgiebt. Das Silbersalz enthält nach 46,6 p. C. Silberoxyd. Die Kaliverbindung des sauren Oeles wird bekanntlich an feuchter Luft schwarz; diese Zersetzung findet nach Piria nur bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit Statt; dabei bildet sich essigsaures Kali und eine in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether und Alkalien lösliche, geschmacklose, unkrystallisirbare schwarze Säure, Melansäure (*acide mélanique*), welche kein Wasser enthält und aus 57,1 C, 4,0 H, 38,9 O = $C_{10} H_8 O_5$ besteht. — Wenn man nach Ettling die Kaliverbindung in Alkohol mit einem Zusatz von salicyliger Säure löst, so krystallisirt ein saures, bei 120° sich in freie Säure und neutrales Salz zerlegendes Salz = $2 C_{14} H_{10} O_3 + Ka O + Aq$. Aus der weingeistigen Lösung der salicyligen

der in der Flüssigkeit lösen, sondern nur in einer dreimal grössern Menge von Ammoniak. Durch Säuren und Alkalien wird der Körper, dessen Formel nach ETTLING $C_{42} H_{36} O_6 N_4$ ist, in Salicylwasserstoff und Ammoniak zerlegt.]

Säure fällt Bleizucker im Kochen eine citrongelbe unlösliche Verbindung, welche nach Entfernung der freien Säure durch Alkohol = $C_{14} H_{10} O_3$ + 2 Pb O ist. — Bei dieser Gelegenheit kann noch erwähnt werden, dass der gelbe, krystallinische Körper, welcher sich ausscheidet, wenn man in Wasser vertheiltes Salicin in der Kälte mit Chlorgas behandelt, nach PIRIA in Wasser und Alkohol wenig löslich, in der Hitze schmelzbar und zersetzbar ist und aus 43,7 C, 4,3 H, 30,0 O, 23,0 Cl = $C_{21} H_{24} O_{11} Cl_4$ besteht. Unterstützt man den Process durch Erhitzung, so bildet sich statt des krystallinischen gelben Körpers ein schweres rothgelbes Oel, welches aus 38,1 C, 2,7 H, 37,2 Cl, 22,0 O = $C_{21} H_{17} O_9 Cl_7$ besteht. Durch Behandlung mit warmer verdünnter Schwefelsäure oder anderen Säuren zerfällt Salicin in Traubenzucker, welcher aufgelöst bleibt und in eine weisse, meist gelbliche, harzige Substanz, welche sich nicht in Wasser und Ammoniak, aber in Alkohol, Aether, Säuren und fixen Alkalien löst, von concentrirter Schwefelsäure in Rutilin, von Salpetersäure in Pikrinsalpetersäure verwandelt wird. Dieses Saliretin, wie PIRIA den Körper nennt, besteht aus 68 — 73 C, 5,8 H und 21,2 — 26,2 O. Die Säure wirkt dabei rein katalytisch.

Anm. des Uebers.

Zweite Abtheilung.

Von der Zerstörung der Pflanzenstoffe *).

Es giebt hauptsächlich vier Wege, auf welchen die Pflanzenstoffe zerstört werden; einmal durch die Einwirkung energischer chemischer Potenzen, wobei die einwirkenden Stoffe mehr oder weniger in den Zersetzungsprocess selbst eingehen — chemische Zerstörung im engern Sinne; oder durch eine solche Einwirkung eines andern Stoffes, wobei dieser selbst sich gar nicht verändert, sondern nur durch seine Anwesenheit die Zersetzung zu bestimmen scheint — katalytische Zerstörung, wozu vielleicht eigentlich auch die geistige Gährung gehört; oder durch ein freiwilliges Befolgen jenes den nicht mehr lebenden organischen Körpern inwohnenden Bestrebens, einfachern Verwandtschaften unter den gegebenen äussern Einflüssen zu folgen — freiwillige Zerstörung, wozu alle Arten der sauren Gährung und der Fäulniss gehören, aber auch der Analogie halber und da die Wirkungsart des dabei nöthigen anderen Stoffes noch nicht gehörig erörtert ist, die geistige Gährung gerechnet zu werden pflegt; oder endlich durch gewaltsame Einwirkung der Hitze, bei Gegenwart von Luft — Verbrennung, oder ohne diese — trockne Destillation. Da die Produkte der ersten beiden Arten der Zerstörung meist sehr speciell nach den zerstörten Stoffen verschieden sind, haben wir dieselben bereits grösstentheils in der vorhergegangenen Abtheilung mit abgehandelt und es wird daher hier nur ein ganz allgemeiner Rückblick erforderlich sein.

---

*) Wir haben zwar in der Einleitung des Werkes S. 10 angegeben, dass die hier zu betrachtenden Processe wie bei Thomson in zwei besonderen Abtheilungen betrachtet werden sollten, indessen bilden diese Abtheilungen wohl besser nur Abschnitte einer und derselben Abtheilung.
Anm. des Uebers.

Erster Abschnitt.

Von der Zerstörung durch chemische Potenzen.

Hier haben wir nun zu unterscheiden die Wirkung der sogenannten Salzbilder, der Säuren, der Alkalien und der Salze.

Die Salzbilder wirken im Allgemeinen vorzüglich durch ihre Neigung sich mit Wasserstoff zu verbinden; es entsteht daher eine Wasserstoffsäure, und eine Verbindung, welche entweder nur weniger Wasserstoff enthält, wie die ursprüngliche, oder welche statt des verlornen Wasserstoffs eine entsprechende Menge des Salzbilders aufgenommen hat, oder endlich, welche noch obenein die gebildete Wasserstoffsäure zurückhält. Hierbei kommt also das in der Einleitung erwähnte Substitutionsgesetz in Anwendung. Ist jedoch gleichzeitig Wasser vorhanden, so wird die Zerstörung in der Regel dadurch bewirkt, dass das Wasser zerlegt, Salzsäure gebildet wird und der freigewordene Sauerstoff den organischen Körper oxydirt. Diese letztere Art des Processes, worauf namentlich die Bleichung der Farbstoffe beruht, geht meist weniger energisch vor sich, als die oft sehr stürmische Einwirkung der wasserfreien Salzbilder. — Beispiele zu diesen Sätzen finden sich fast auf jeder Seite der vorigen Abtheilung.

Die Säuren wirken auf mehrfache Weise zersetzend auf organische Körper. Unter ihnen sind hauptsächlich diejenigen in ihren Wirkungen bemerkenswerth, welche entweder eine Oxydation des organischen Stoffs zu bewirken im Stande sind, oder welche den organischen Körpern Wasser entziehen vermöge ihrer bedeutenden Verwandtschaft zu dem letzteren. Unter den Säuren der ersten Art ist die Salpetersäure am meisten in der vorliegenden Beziehung bekannt, fast gar nicht die Chlorsäure, Jodsäure, Uebermangansäure u. s. w. Selbst die Salze der meisten dieser Säuren bewirken, mit einem organischen Körper erhitzt, eine Verpuffung, deren Folge eine Oxydation aller Elemente des zerstörten Körpers ist; die Produkte sind dann hauptsächlich Wasser und Kohlensäure, doch treten je nach dem Verhältniss der Elemente, des Sauerstoffgehalts der anwesenden Säure und der Zusammensetzung dieser letztern, welche dabei natürlich ebenfalls zersetzt wird, auch andere Gasarten auf. Auf nassem Wege wirken diese Säuren allmähliger, doch sind die Vorgänge nur bei der Salpetersäure näher untersucht. Das Resultat einer chemischen Einwirkung der Salpetersäure kann aber ein dreifaches sein; erstes kann die Säure auf ihre eignen Kosten den vorliegenden Stoff oxydiren, ohne sich mit dem Produkte selbst zu verbinden das Resultat solcher Einwirkung ist allemal Entwicklung von salpetriger Säure

oder Stickstoffoxyd, Bildung von Wasser und einer organischen Säure; die gebildete Säure ist in den meisten Fällen Oxalsäure, Zuckersäure, meist auch Kohlensäure, doch kommen für besondere Stoffe auch andere Säuren vor, theils nur als Uebergangsstufen zu Oxalsäure, theils als wirkliche Endprodukte; solche Säuren sind die Schleimsäure, die Korksäure, die Kampfersäure, die Elaidinsäure u. s. f. Zweitens kann die Säure den Stoff selbst zersetzen, sich aber mit dem Produkte selbst verbinden; eine solche salpetersaure Verbindung ist das Xyloidin nach Pelouze. Drittens endlich kann in das Zersetzungsprodukt ausser dem Sauerstoff der Salpetersäure auch noch der Stickstoff ganz oder zum Theil eingehen und daraus ein Körper gebildet werden, in welchem, wenn er sauer ist, wohl eine niedere Oxydationsstufe des Stickstoffs als vorhanden angenommen werden kann, z. B. Indigsäure, Pikrinsalpetersäure u. s. w. Zweifelhafter ist die Constitution dieser stickstoffigen Produkte, wenn sie entweder indifferent, oder doch *sehr* schwach negativ sind — wie z. B. die künstlichen Bitterstoffe und Gerbstoffe, harz- und talgartigen Substanzen, welche aus vielen organischen Körpern durch Salpetersäure entstehen und welche noch sehr der Untersuchung bedürfen. Als Endprodukte treten auch hier oft huminartige Stoffe auf, was als natürliche Folge der Oxydation des Wasserstoffs zu Wasser und des Kohlenstoffs zu Kohlensäure, wodurch sich am Ende jeder Körper auf eine huminartige Zusammensetzung zurückführen lässt, angesehen werden muss. — Anders wirkt die Schwefelsäure und die andern stark wasserentziehenden Säuren. Hier ist im Allgemeinen eine Tendenz zu Entziehung der Wasserbestandtheile und Bloslegung des Kohlenstoffs vorherrschend, wovon die gewöhnlich durch concentrirte Schwefelsäure entstehende Färbung der organischen Körper abhängt. In den meisten Fällen geht diese allmählige Ueberführung in kohlenstoffreichere, der Gerbsäure und dem Humin mehr oder minder ähnliche Verbindungen ohne eine andere Veränderung der Säure selbst vor sich, und kann dann gewissermaassen noch katalytisch genannt werden, obgleich der Verwandtschaftsgrad zum Wasser im Spiele ist. Die allgemeinsten Produkte dieser Einwirkung sind Stoffe, welche Wasserstoff und Sauerstoff in dem zur Wasserbildung nöthigen Verhältnisse enthalten, z. B. Traubenzucker, Humin. Manchen organischen Säuren, z. B. der Gallussäure, Weinsäure, den fetten Säuren, entzieht die Schwefelsäure wesentliches Wasser und verwandelt sie dadurch in andere Säuren. Selten verbindet sich die Schwefelsäure unmittelbar mit dem entstandenen Produkte, wie bei der Zuckerschwefelsäure und Holzschwefelsäure wahrscheinlich ist; häufiger dagegen wird die Säure selbst bei dieser Verbindung zum Theil desoxydirt und geht dann als Unterschwefelsäure in die Verbindung ein, worüber der Abschnitt von den zusammengesetzten Säuren zu vergleichen ist. Wird concentrirte Schwefelsäure mit den organischen Körpern erhitzt, so geht die

Einwirkung über die angegebene Grenze hinaus, die Schwefelsäure wird desoxydirt, es entwickelt sich schweflige Säure, und es bilden sich mannichfache, sämmtlich kohlenstoffreiche, schwarz oder braun gefärbte und dem Gerbestoff in mehrern Beziehungen ähnliche Produkte. — Die Wasserstoffsäuren, namentlich Salzsäure, bewirken in der Regel keine eigentlich chemische Zerstörung der Pflanzenstoffe, sie verbinden sich entweder direct mit denselben, oder wirken nur katalytisch.

Die Basen haben keine hieher gehörende Einwirkung auf die organischen Körper, da ihre eigene Zusammensetzung nie dabei afficirt wird. Sie verbinden sich mit den organischen Körpern oder sie bewirken bei sehr energischer Wirkung die Bildung einer Säure (meist Oxalsäure) auf katalytischem Wege, mit der sie sich dann verbinden. Nur die leicht reducirbaren Oxyde werden durch Erhitzung mit organischen Körpern unter gleichzeitiger Oxydation der letztern zerlegt.

Salze wirken im Allgemeinen nicht zerstörend, im Gegentheil — oft durch Verbindung der organischen Substanz — conservirend. Die Salze der leicht reducirbaren Metalloxyde werden von vielen Pflanzensubstanzen auf nassem Wege theilweise oder vollständig reducirt, wobei ohne Zweifel jene organischen Körper oxydirt werden müssen. — Eigentlich nicht hieher gehört die Einwirkung sauerstoffentwickelnder Gemische (Schwefelsäure mit Braunstein oder chlorsaurem Kali) auf Pflanzenstoffe. Die allgemeinen Produkte solcher Behandlung sind Kohlensäure, Ameisensäure, oft Essigsäure; indessen kommen auch hier zuweilen eigenthümliche Produkte vor, wie z. B. aus dem Salicin die salicylige Säure Ettling's, deren Bildung auf diesem Wege am meisten dafür spricht, sie als Sauerstoffsäure anzusehen.]

Zweiter Abschnitt.

Zerstörung durch Katalyse.

[Katalyse nennt Berzelius jede Einwirkung eines Körpers auf den andern, wobei der eine eine Zersetzung erleidet, die er ohne die Anwesenheit des andern gar nicht erlitten haben würde, wozu der andere aber keineswegs vermöge seiner chemischen Zusammensetzung, sondern, wie es scheint, nur durch seine Gegenwart, durch den Contact, mitwirkt. Es ist natürlich, dass mit Annahme des Wortes Katalyse nur ein allgemeiner Ausdruck für eine Erscheinung gegeben ist, deren Erklärung uns nicht gelingen will. Indessen sind doch die verschiedenen Erscheinungen, welche hieher gehören, nicht alle von der Art, dass sie gar keinen Weg zur Erklärung andeuteten. In den meisten Fällen unterscheiden sich die Produkte der Kata-

lyse von dem ursprünglichen Körper nur durch ein *minus* oder *plus* von Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnisse der Wasserbildung — abgesehen von der möglichen Abänderung in der innern Anordnung der Atome. Hier scheint also die Verwandtschaft des katalysirenden Körpers zum Wasser, überhaupt sein Verhältniss zu diesem, von grosser Wichtigkeit zu sein. Hieher gehören alle Fälle von künstlicher Bildung des Traubenzuckers, des Gummis, des Humins durch Säuren und Alkalien. Die Zerlegung der Stärke durch Diastase ist in Bezug auf den Antheil der letztern noch nicht genau genug untersucht. In andern Fällen wirkt offenbar die Verwandtschaft des katalysirenden Körpers zu den neuen Produkten eben so, wie z. B. die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Zinkoxyd bei der Wasserzerlegung. Hieher gehört die fast allgemeine Bildung von Oxalsäure beim Schmelzen der organischen Körper mit Kalihydrat. Auch die von Winkler beobachteten Erscheinungen beim Schmelzen von Lycopodium, Strychnin, Morphin, Chinin, Piperin mit Kalihydrat gehören wohl hieher; man erhält nämlich dabei unter Ammoniakentwicklung braune Massen, welche widrig riechen, sich in Wasser lösen, und aus denen durch Säuren eine gelbbraune, fetthähnliche, in Wasser unlösliche, in Aether und Alkohol lösliche, mit Basen rothbraune, nicht krystallisirbare Salze gebende Säure erhalten wird. Nicht weniger muss die Aetherbildung, von welcher alsbald die Rede sein wird, hieher gerechnet werden, da sie auf Bildung der Aetherschwefelsäure beruht. — Von ganz eigenthümlicher Art ist die Wirkung des Ferments bei der alkoholischen Gährung, es lässt sich daher auch nicht bestimmen, ob sie wirklich katalytisch sei; mehr hierüber in dem sogleich folgenden Abschnitte.]

Dritter Abschnitt.

Von der Gährung und Fäulniss und deren Produkten.

Die organischen Körper zeichnen sich von den anorganischen sehr durch ihr Bestreben aus, ihre Zusammensetzung freiwillig zu verändern, wenn sie, dem Kreise des Lebens entrissen, den äussern Einflüssen blossgestellt werden. Diese Eigenschaft, welche eine nothwendige Folge der complicirteren Zusammensetzung und schwächeren Verwandtschaft ist, wird bei animalischen Stoffen in noch höherem Grade beobachtet, als bei vegetabilischen. Sie hat ihren Grund in dem fortwährenden Bestreben der zu zusammengesetzten Radikalen vereinigten Elemente, einfachern und somit stärkeren Verwandtschaften zu folgen, und es bedarf nur der Aufhebung des Lebens und der Einwirkung gewisser äusserer Bedingungen, damit dieses

Bestreben siege und ein Zerfallen des organischen Körpers hervorrufe. Fast allgemeine Bedingungen der Art sind: Gegenwart von Luft, hinreichende Wassermenge und eine Temperatur über 0°; vollständige Austrocknung, Aufbewahrung im luftleeren Raume, Erkältung zum Gefrieren sichern fast alle Pflanzenstoffe völlig vor der freiwilligen Zerstörung. Sehen wir nun ab von den lediglich auf einer Oxydation oder ähnlichen einfachen chemischen Veränderung abhängenden Umwandlungen der organischen Körper an der Luft wie z. B. der Verharzung der Oele, der Gallussäurebildung u. s. w., welche auch eigentlich keine Zerstörungen sind, so müssen wir zweierlei Arten hieher gehöriger Processe unterscheiden. Bei der einen Art ist ausser den rein atmosphärischen Einflüssen noch die Gegenwart eines erregenden Körpers nöthig, wodurch sich diese Processe den katalytischen unmittelbar anschliessen. Die Hauptprodukte dieser Art der Zersetzung haben noch alle Eigenschaften organischer Stoffe. Bei der andern Art ist ein solcher Erreger nicht nöthig und man beobachtet hier ein viel directeres Uebergehen in die kohlenstoffreichen huminartigen Endprodukte. Wir benennen jene Art der Zersetzung im Allgemeinen mit dem Naman der Gährung, diese mit dem Namen der Fäulniss, obgleich man im praktischen Leben bei der letztern den widrigen Geruch der gasförmigen Produkte, bei der erstern die technische Anwendbarkeit der hervorgehenden Stoffe als wesentlich ansieht.

Capitel I.

Von der Gährung.

[Nach dem oben angegebenen Begriffe der Gährung würde man füglich auch die Veränderung des Stärkmehls durch Diastase unter die Gährungen als Zuckergährung rechnen können. In der Regel begreift man jedoch darunter nur die geistige Gährung und die Essiggährung; unter gewissen besondern Umständen treten die Modificationen der schleimigen Gährung und Brodgährung ein.

1) Von der Weingährung (geistige, alkoholische Gährung; *fermentatio vinosa*, *fermentation vineuse*, *alcoholique*, *vinous fermentation*) überhaupt.

Unter Weingährung versteht man denjenigen Process, durch welchen Rohrzucker und Traubenzucker in Alkohol übergeführt wird. Bedingungen derselben sind ausser der Gegenwart gährungsfähigen Zuckers *) die Gegen-

*) Welcher zuweilen selbst vorher erst durch die Einwirkung der Diastase auf Stärkmehl erzeugt wird, wie bei der Bier-, Branntwein- und Brodbereitung. Anm. des Uebers.

weit von Ferment, der freie Zutritt der Luft, eine Temperatur von nicht unter 10° und nicht über 30°, und endlich eine wenigstens das vierfache des vorhandenen Zuckers betragende Menge von Wasser — die jedoch auch nicht zu gross sein darf. Die letztern Bedingungen haben etwas weitere Grenzen und es kann daher eine unvollkommene Weingährung wohl auch bei theilweiser Nichtbeobachtung derselben Statt finden — ohne Ferment ist aber absolut keine Gährung möglich. Eine absolut reine, vor Staub geschützte Zuckerlösung gährt nicht. Dagegen gähren alle zuckerhaltigen Pflanzensäfte an der Luft*) von selbst; sie müssen also schon Ferment enthalten. Dieses Ferment (Hefe), über dessen eigentliche Natur später die Rede sein wird, kann nun entweder in der Flüssigkeit schon fertig gebildet vorhanden sein, oder sich durch Einwirkung der Luft auf einen andern Stoff, der aber nothwendig stickstoffhaltig sein muss, bilden. Die hierzu tauglichen stickstoffhaltigen Substanzen sind namentlich alle im zehnten Capitel der ersten Abtheilung aufgeführten, besonders der rohe Kleber; dass auch thierische Substanzen ähnlich wirken können, ist nicht zweifelhaft. Nach Braconnot's Meinung soll indess zu Bildung von Ferment aus Kleber die gleichzeitige Gegenwart von Pectin, welches für sich aber keineswegs Gährung erregt, nöthig sein. Freilich enthält wohl jeder zuckerhaltige Pflanzensaft auch Pectin neben Pflanzeneiweiss oder Kleber und andererseits ist es richtig, dass eine ganz reine Zuckerlösung nur durch fertiges Ferment, welches dabei nur zerstört — nicht wie bei der Gährung der Pflanzensäfte wiedererzeugt — wird, in Gährung versetzt werden kann.

Wenn man einen zuckerhaltigen Pflanzensaft in die geeigneten Gährungsbedingungen versetzt, d. h. in einem leicht bedeckten Gefässe bei 20 — 24° hinstellt, so zeigt sich unter schwacher Gasentwicklung eine Trübung der Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Ferment und darauf tritt eine lebhafte Entwicklung von Kohlensäure unter Erwärmung der Flüssigkeit ein; die Fermenttheile werden dadurch zum Theil als Schaum in die Höhe gerissen. Nach beendigter Zerstörung des Zuckers hört die Gasentwicklung auf und es setzt sich ein Niederschlag zu Boden, welcher Hefe genannt wird. Derselbe besteht hauptsächlich aus einem Gemenge von wirksamem und unwirksamem Ferment. Durch Abfiltrirung des anfänglich ausgeschiedenen Ferments kann man augenblicklich die Gährung unterbrechen, es ist also gewiss, dass die Bildung von Ferment der erste Act der Gährung ist; wie diese Bildung geschehe, wissen wir nicht, doch scheint der Sauerstoff der Atmosphäre dabei zu concurriren. Der zweite Act ist die Bildung des Weingeists; es werden dabei andere Produkte nicht beobachtet, als Kohlensäure, welche

*) So lange der Pflanzentheil unverletzt ist, natürlich nicht, wegen der abgehaltenen Luft. Anm. d. Uebers.

gasförmig entweicht, und Alkohol. Doch wird bei einer jeden geistigen Gährung, die nicht mit reiner Zuckerlösung geschieht, auch die Bildung eines besondern riechenden Stoffes wahrgenommen, welcher seinen Ursprung von andern Saftbestandtheilen zu haben scheint. Wir haben also als Producte der Gährung zu betrachten den Weingeist, das Fuselöl und die Hefe. Wir beginnen bei der letztern, da sich bei ihr über das Wesen der Gährung Einiges wird sagen lassen.

2) Ferment (Hefe, *fermentum*, *ferment*, *yest*).

Aus den Erscheinungen bei der Gährung ist ersichtlich, dass sich das Ferment erst im Anfange der Gährung entwickelt, wenn es nicht bereits fertig zugesetzt war. Diese freiwillige Bildung des Ferments ist aber nur möglich, wenn stickstoffige Substanzen anwesend und der Zutritt sauerstoffhaltiger Luft gestattet ist. Am schnellsten bildet sich Ferment, aus den indifferenten stickstoffhaltigen Pflanzensubstanzen ohne Unterschied. Weit schwieriger aus Thierstoffen, doch scheint durch die Versuche von Colin die Möglichkeit auch mit animalischen Substanzen Gährung zu erregen, dargethan. Nach Beobachtungen von Döbereiner und Henry scheint Kohlensäure die Entwicklung des Ferments eben so zu begünstigen, als atmosphärische Luft. Ist fertig gebildetes Ferment zugesetzt worden, so beginnt die Gährung natürlich schneller, aber auch die Bildung neuen Fermentes findet geschwinder Statt, und der durch die Gährung erzeugte Niederschlag von wirksamer Hefe beträgt weit mehr, als die ursprünglich zugesetzte. Zu dieser Reproduction der Hefe scheint jedoch die Gegenwart von Hefe und Zucker allein nicht hinzureichen, da bei einer Gährung reiner Zuckerlösung mit Hefe letztere zwar scheinbar unvermindert niedergeschlagen wird, aber doch ihre Wirksamkeit verloren hat, vorausgesetzt, dass der Zucker im Ueberschuss vorhanden war. Unter gewissen Umständen kann, selbst bei Anwesenheit von Kleber, die Gährung doch erst nach Zusatz von Hefe beginnen, wie z. B. bei Bereitung der gegohrenen Getränke aus Malz, wo durch das Malzen der Kleber so weit verändert zu sein scheint, dass er an sich nicht in Hefe übergehen kann. Vielleicht spricht diess auch für Braconnot's Ansicht, dass freiwillige Hefebildung auch die Gegenwart von Pectin bedinge. Aus diesen Beobachtungen geht nun folgendes hervor: Das Ferment kann während der Gährung von selbst entstehen; es vermag sich aber durch Einwirkung auf andere stickstoffige Substanzen zu regeneriren; es wird selbst durch den Process der Gährung zerstört. Dieses letztere ist die Ursache, dass von reinem Ferment $1\frac{1}{2}$ Theile nicht mehr als 100 Theile Zucker zu zersetzen vermögen und dass bei Anwendung einer reinen Zuckerlösung im Ueberschusse der Hefeabsatz keine gährungserregende Kraft

mehr hat. Das Produkt dieser Zersetzung ist jedenfalls das von Döbereiner unzweifelhaft in den gegohrnen Flüssigkeiten spurweise nachgewiesene Ammoniak. In der That enthält auch zerstörtes Ferment, welches sich auch mikroskopisch von dem frischen durch den Mangel einer regelmässigen Structur unterscheidet, keinen Stickstoff mehr. Für die Beurtheilung des Ferments ist es nun sehr interessant zu wissen, welche Einflüsse die Kraft desselben zu vernichten (daher also theils die Hefe für sich unwirksam zu machen oder die bereits angefangene Gährung zu unterbrechen) im Stande sind. Dahin gehören nun: Vollständige Wasserentziehung durch erhöhte Temperatur *), längeres Kochen, Erkältung unter 0°, Zusatz von starkem Alkohol, von freien Säuren, Sublimat, arseniger Säure, Chlorkalk, ätherischen Senföl u. s. w. Vorübergehende Unterbrechungen der Gährung ohne völlige Vernichtung der Fermentationskraft hat man beobachtet durch mehrere ätherische Oele durch einige Narcotica, besonders Solanin.

Die Hefe, wie sie sich z. B. bei der Gährung der Würze absetzt und durch Reinigung mit Wasser erhalten wird, erscheint als ein graugelbes, zartes, aus lauter Kügelchen bestehendes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, in Wasser und Alkohol unlöslich. Sie fault an feuchter Luft leicht und verhält sich übrigens chemisch dem Pflanzenleim ganz gleich. Beim Trocknen verliert sie viel Wasser, wird braungelb und hornartig. Ihre charakteristische Eigenschaft ist die gährungserregende und nur aus der Anwesenheit der letztern eigentlich die Integrität der Hefe zu beurtheilen. Auf andere organische Substanzen, als den Zucker scheint die Hefe gar nicht zu wirken. Worin aber eigentlich die gährungserregende Wirkung der Hefe bestehe, ist noch nicht ermittelt, da man das Resultat des Processes nur in Bezug auf den Zucker, nicht aber auf die Hefe genau kennt.

Mikroskopische Beobachtungen von Cagniard Latour, Kuetzing, Turpin und Schwann haben unzweifelhaft dargethan, dass die Hefe aus lebenden, pilzähnlichen Vegetationen besteht; und man wird in den bisher angeführten Erscheinungen manche Bestätigung dieser Ansicht, welche die Zerlegung des Zuckers als Folge lebendiger Thätigkeit darstellt, auffinden. Berzelius, der aber freilich weder Physiolog noch mikroskopischer Beobachter ist, spricht der ganzen Ansicht a priori alle Gültigkeit ab und nennt sie eine wissenschaftlich-poëtische Fiction. Indessen ist an den Beobachtungen selbst, deren specielle Anführung nicht hieher gehört, gar nicht zu zweifeln,

*) Wasserentziehung, so weit dieselbe durch Pressung bei mässiger Wärme möglich ist, verträgt die Hefe sehr gut, und ein schnelles Trocknen derselben (nach Huenefeld im Gemenge mit Kohlenpulver) ist überhaupt das beste Mittel zu Conservation der Hefe.

Anm. des Uebers.

und die Frage nur noch, auf welche Weise die in der That aus Pilzen bestehende, sich pilzartig vermehrende und pilzartig lebende Hefe die Gährung vermittele. Geschähe diess durch den Lebensprocess der Pilze selbst, so würde die Bildung der Kohlensäure und des Weingeists stets nur an der Oberfläche jener Statt finden können und einige Versuche Schwann's, welcher eine Zuckerlösung mit Lackmustinctur färbte, um den Ort der Kohlensäureentwicklung durch die Röthung zu bemerken, sprechen in Verein mit der alltäglichen Erfahrung dafür. Es ist indessen unmöglich, eine Zuckerlösung durch Lackmustinctur mit einer für mikroskopische Beobachtung völlig zureichenden Intensität zu färben, ohne das Gährungsvermögen zu vernichten.

Es versteht sich von selbst, dass die Hefe, wie sie als Produkt im Grossen ausgeführter Processe erhalten wird, nur ein Gemenge von eigentlichem Ferment mit mannichfachen andern aus der Flüssigkeit abgesetzten Stoffen und daher auch von sehr verschiedener Kraft ist. Wir werden später wieder darauf zurükkommen.

3) Weingeistige Flüssigkeit im Allgemeinen.

In der Flüssigkeit, welche nach vollendeter Gährung von dem Hefenniederschlage abgesondert wird, finden sich nun die nicht gasförmigen Produkte der Gährung aufgelöst, während die Kohlensäure grösstentheils während der Gährung entwichen ist und dabei allerdings mechanisch einen kleinen Theil des Weingeistes mit sich fortgerissen hat. Bei Anwendung einer reinen Zuckerlösung kann man füglich Weingeist und Kohlensäure als die einzigen Produkte der Zerlegung des Zuckers ansehen, welche dann einfach darin besteht, dass ein Atom wasserfreier Rohrzucker 2 At. Wasser aufnimmt und 4 At. Kohlensäure abgiebt. Denn $C_{12} H_{20} O_{10} + H_4 O_2 - C_4 O_8 = 2 C_4 H_{12} O_2$ — was die allgemein als richtig befundene Formel des wasserfreien Weingeistes ist. Da nun aber Rohrzucker + 2 At. Wasser = Traubenzucker ist, so ist es wahrscheinlich, wie wir schon erwähnt haben und wie auch durch die Beobachtungen von der Anwesenheit des Traubenzuckers in unvollständig gegohrnen Flüssigkeiten wahrscheinlich gemacht wird, dass Rohrzucker bei der Gährung in der That allemal in Traubenzucker übergehe. Dieser letztere wird durch blosse Abgabe von Kohlensäure zu Alkohol. Indessen scheint doch auch in ganz reiner Zuckerlösung der Process nicht ganz so einfach zu sein. Nach Thenard erzeugen sich allemal circa 4 p. C. eines in Wasser löslichen, stickstofffreien Extracts — vielleicht Gummi als Zwischenstufe des Uebergangs vom Rohrzucker zu Traubenzucker; vielleicht auch nur Resultat von Verunreinigungen der angewendeten Hefe. Der erzeugte wasserfreie Weingeist beträgt nach Döbereiner 51,4 p. C. des angewendeten krystallisirten Rohrzuckers, die Kohlensäure 48,6 p. C. Diese Bestimmungen

sind wichtig, da es eine der vorzüglichsten analytischen Verfahrungsweisen für Bestimmung des Zuckergehaltes einer Flüssigkeit ist, dieselbe gähren zu lassen und aus der Menge der entwickelten Kohlensäure den Zucker zu berechnen. In der durch Gährung einer reinen Zuckerlösung erhaltenen Flüssigkeit ist der Weingeist nur mit Wasser verdünnt und kann daraus auf die später anzugebende Weise wasserfrei erhalten werden. Ganz anders ist es, wenn ein natürlicher Pflanzensaft, wie z. B. der Most, oder eine ähnliche, künstlich bereitete Flüssigkeit, wie z. B. die Maische beim Branntweinbrennen und die Würze beim Bierbrauen in Gährung geräth oder versetzt wird. Hier sind in der Flüssigkeit ausser dem Weingeist (und dem unzerstört gebliebnen Zucker) noch alle in der Flüssigkeit enthalten gewesenen und nicht etwa unlöslich gewordenen Stoffe enthalten, welche von der Gährung nicht afficirt werden. So im Wein Extractivstoff, Farbstoff, Pflanzensäuren und verschiedene Salze, im Bier, welches eigentlich das Produkt der Gährung eines mit Gerstenmalz bereiteten Dextrinsyrups ist, Extractivstoff, Farbstoff und Gummi. Die Anwesenheit der fremden Stoffe bedingt auch eine mehr oder weniger vollständige Zurückhaltung eines Theils der Kohlensäure in der Flüssigkeit, so wie ein zeitigeres Aufhören der energischen Gährungsperiode, welcher dann allemal eine lange anhaltende langsame Zersetzung des noch restirenden Zuckers — die Nachgährung — folgt, deren gasförmige Produkte man nur künstlich in der Flüssigkeit zurückzuhalten braucht, um die sehr kohlensäurereichen moussirenden Getränke zu erhalten. Da indessen von allen diesen Stoffen nur der Weingeist und das Wasser flüchtig sind, so würde man ohne Zweifel durch Destillation dieser gegohrnen Flüssigkeiten unmittelbar einen eben so reinen wässerigen Weingeist erhalten können, wie durch Gährung reinen Zuckers, wenn nicht in allen gegohrnen Flüssigkeiten der erwähnten Art noch ein flüchtiger Stoff vorhanden wäre, welchen man wegen seines im isolirten Zustande meist unangenehmen Geruches Fusel zu nennen pflegt. Der, oft auch, wie z B. beim Weine, angenehme Geruch roher gegohrner Flüssigkeiten hängt, abgesehen von dem allgemeinen Weingeistgeruche, von dem Fuselöle (denn dieser Stoff tritt stets in öliger Form auf) ab. Das Fuselöl ist ferner der Grund, warum unser Branntwein nicht als reiner wässeriger Weingeist angesehen werden kann. Erst in neuerer Zeit hat man der Betrachtung dieses Stoffes, welcher nicht immer derselbe ist, grössere Aufmerksamkeit gewidmet, ohne jedoch die Frage, ob sich derselbe überhaupt erst während der Gährung bilde, definitiv beantwortet zu haben. Es wird vom Fuselöle später in einem besondern Capitel die Rede sein, hier soll nur im Allgemeinen erörtert werden, wie man aus dem durch einfache Destillation einer gegohrnen Flüssigkeit erhaltenen Produkte die drei Bestandtheile Wasser, Weingeist und Fuselöl isoliren kann. Man nennt diese Processe im Allgemeinen die Entwässerung und Entfuselung des Weingeistes.

Wenn die Flüssigkeit sehr reich an Fuselöl ist, so lässt sich letzteres zum Theil schon durch die Verdünnung mit Wasser abscheiden. Wasserzusatz bewirkt überhaupt ein stärkeres Hervortreten des Fuselgeruchs, aber nur deswegen, weil es den Weingeistgeruch schwächt. Da das Fuselöl etwas weniger flüchtig ist, als der Weingeist, so bleibt es auch bei freiwilliger Verdunstung des Weingeistes zum Theil zurück, so wie es auch durch öftere Destillation, nach jedesmaliger Verdünnung mit etwas Wasser, abgeschieden werden kann. Solche Methoden eignen sich indessen allenfalls zu Darstellung von Fuselöl, aber nicht zu Reinigung des Weingeistes im Grossen. Abgesehen von der Anwendung des Chlorkalks, welcher zwar das Fuselöl, aber gleichzeitig einen Theil des Alkohols zersetzt, und von der praktisch wenig brauchbaren Destillation mit Butter, Milch, fetten Oelen, um das Fuselöl in letzteren aufzulösen und so zurückzuhalten, giebt es nur zwei praktische Mittel, welche Stich halten. Das eine ist die Anwendung der Kohle, welche vermöge ihrer bekannten absorbirenden Kraft das Fuselöl zurückhält. Gewöhnlich destillirt man den Weingeist über grobes Holzkohlenpulver in hinreichender Menge, vielleicht würde aber Filtration durch Kohle noch praktischer sein, wie man sich zu überzeugen anfängt. Hierbei scheint Holzkohle bessere Dienste zu thun, als Knochenkohle. Das andere Mittel ist die Anwendung ätzender Alkalien nach Gösel's Vorschlag, welche jedenfalls, wie sich bei Betrachtung der Natur der Fuselöle zeigen wird, das vollständigste Resultat liefern. Einer Zersetzung des Alkohols durch die Alkalien würde vielleicht dadurch auszuweichen sein, dass man Kalkhydrat anwendete.

Fast schwieriger ist die vollständige Trennung des Alkohols vom Wasser. Durch Destillation der Flüssigkeit in der Art, dass man allemal nur die zuerst übergehenden Portionen aufsammelt, kann man die Concentration des Alkohols nicht höher, als auf ein specifisches Gewicht von 0,833 treiben *), weiterhin muss das Wasser durch chemische Verwandtschaften zurückgehalten werden.

Zu Erreichung dieses Zweckes würden sich nur verschiedene Substanzen darbieten. Man hat schwefelsaures Natron, essigsaures Kali, kohlensaures Kali, Chlorcalcium, Aetzkalk und Aetzkali (welches aber wegen der chemischen Einwirkung auf den Alkohol verwerflich ist) versucht. Die praktische Erfahrung, dass Chlorcalcium und Aetzkalk am vorzüglichsten seien, hat Souberan neuerdings bestätigt. Aus den Versuchen des letztern geht hervor, dass man mit schwefelsaurem Natron die Concentration nicht

*) Da der Alkohol leichter ist, als Wasser, so sinkt das specifische Gewicht der Flüssigkeit mit der Concentration.

Anm. des Uebers.

höher treiben kann, als zu 87,1 p. C. Alkoholgehalt, mit essigsaurem Kali bis 93 p. C., mit kohlensaurem Kali auf 94 — 95 p. C., mit Chlorcalcium auf 97 p. C. und nur mit bedeutendem Verluste an Alkohol bis 100 p. C., mit Aetzkalk endlich ohne merklichen Verlust bis 100 p. C. Soubeiran empfiehlt daher, den durch blosse Destillation auf 85 — 86 p. C. gebrachten Weingeist durch Destillation über kohlensaures Kali — welches gar keinen Verlust bedingt — auf 95 p. C. zu concentriren und dann *per Litre* mit nicht unter 500 Grm. Aetzkalk 2 — 3 Tage lang zu maceriren und dann abzudestilliren, so lange noch der Alkohol absolut übergeht, denn die letzten Antheile werden wieder wasserhaltiger.]

Capitel II.

Vom Alkohol und seinen Zersetzungsprodukten im Allgemeinen.

1) Alkohol.

[Die Flüssigkeit, welche man als Resultat der oben beschriebenen Reinigungsoperationen erhält, heisst nun Alkohol, oder der genauern Bezeichnung wegen, wasserfreier, absoluter Alkohol (*alcohol*, *alcool absolu*, *anhydrous alcohol*). Sie ist farblos, dünn, sehr leicht (bei + 15° spec. Gew. 0,7947) von brennendem Geschmack und eigenthümlichem Geruch, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Sie leitet die Elektricität nicht, dehnt sich zwischen — 26° und + 37° regelmässig um 0,000846 ihres Volumens für jeden Centesimalgrad, darüber aber unregelmässiger aus, kocht bei mittlerem Barometerstande bei 78°,41 und verwandelt sich dabei in sein 466 faches Vol. Dampf (bei 100° Temperatur gemessen), dessen spec. Gewicht = 1,61 ist; gefriert in keiner beobachteten Kälte. — In höhern Temperaturen, z. B. in glühenden Röhren, wird Alkoholdampf in ein Gemenge von Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd und in brenzliche Substanzen zerlegt; mit Sauerstoff gemengt, verpufft Alkoholdampf durch den elektrischen Funken und giebt dabei unter Consumtion von 3 Vol. Sauerstoff sein doppeltes Vol. Kohlensäure und 1½ mal so viel Wasser, als ölbildendes Gas unter gleichen Umständen. Bei Zutritt der Luft verbrennt der Alkohol mit blauer, schwach leuchtender Flamme zu Kohlensäure und Wasser; wird jedoch die Verbrennung langsam geleitet, oder bewirkt man die Oxydation des Alkohols durch Platinschwarz, oder lässt sie unter Mitwirkung eines Ferments an der Luft von selbst geschehen (Essiggährung), so sind die Produkte weniger einfach, wie weiter unten erwähnt werden wird. An der Luft bei gewöhn-

lieber Temperatur hält sich Alkohol unverändert, er verdünnt sich aber durch Anziehung atmosphärischen Wassers und absorbirt Luft; bei Gegenwart eines Ferments geht er unter den geeigneten äussern Bedingungen in Essiggährung über. — Der Alkohol hat eine äusserst energische Verwandtschaft zum Wasser, mit dem er sich unter Wärmeentwicklung vermischt; sein kaustischer Geschmack, seine contrahirende und conservirende Wirkung auf organische Substanzen aller Art u. s. w. beruhen auf Wasserentziehung. Durch die Vermischung mit Wasser nimmt natürlich der Alkohol an spec. Gewicht zu und man beurtheilt daher nach dem spec. Gew. den Concentrationsgrad — worauf sich bekanntlich die Anwendung der Aräometer gründet. Es ist jedoch dabei zu bemerken, dass im Anfange der Verdünnung die Zunahme des spec. Gewichts durch gleiche Verdünnung grösser und über ein spec. Gew. von 0,954 hinaus kleiner wird, als man durch einfache Vermischungsrechnung findet; es findet also anfänglich eine Contraction, später eine Expansion Statt, ein ähnliches Verhältniss, wie bei der Essigsäure. In gleichem Verhältniss, wie das spec. Gewicht zunimmt, muss natürlich auch die Flüssigkeit und der Ausdehnungscoëfficient durch die Wärme abnehmen; das Steigen des Kochpunktes wird dagegen erst über 6 p. C. Wassergehalt bemerklich, ja es soll sogar ein Alkohol von 2 — 3 p. C. Wassergehalt flüchtiger sein, als absoluter. Nach Grönine kocht Alkohol von 92 p. C. bei 77,25°, von 90 p. C. bei 70,5°, von 85 p. C. bei 77,8° und von da an erst steigt der Siedepunkt regelmässig. Die verschiedenen im Handel und den Officinen vorkommenden Grade des wasserhaltigen Alkohols werden im Anhange ihre Berücksichtigung finden. Die folgenden Eigenschaften gelten natürlich zunächst für absoluten Alkohol, doch finden sie auch bei wasserhaltigem in der Regel Statt, nur gewöhnlich in geringerem Grade, je nach dem Wassergehalte.

Alkohol ist ein Auflösungsmittel für sehr viele Substanzen. Unter den einfachen Stoffen löst er Phosphor, Schwefel, Jod in gewöhnlicher Temperatur ohne Veränderung auf. Chlor bewirkt eine eigenthümliche Zersetzung des Alkohols, eben so die Säuren auf die weiterhin zu erörternde Weise. Kohle, Bor, Kiesel werden nicht verändert; Cyangas wird gelöst. Schwefelkohlenstoff wird aufgelöst, aber in der Lösung entsteht ein eigenthümlicher Körper, der ebenfalls später erörtert werden wird. Kalium und Natrium zersetzen den Alkohol unter Wasserstoffentwicklung. Alkalische Erden werden wenig, Erden und Oxyde gar nicht, Schwefelalkalien leicht von Alkohol gelöst; auch Kali und Natron lösen sich im Anfange ohne Veränderung auf, aber bald färbt sich die Lösung braun und verändert sich auf die später zu beschreibende Art. Viele Salze (besonders Haloidsalze, aber keine Schwefelsalze, kein schwefelsaures Salz, kein unorganisches Sauerstoffsalz mit leicht entweichendem Krystallwasser, kein in Wasser unlösliches

Salz) werden von Alkohol aufgelöst und mit manchen, z. B. Chlorcalcium Chlorzink u. s. w. verbindet er sich nach Graham ganz wie Krystallwasser zu krystallisirbaren Verbindungen. Die organischen Körper, welche vom Alkohol aufgelöst werden, brauchen wir hier nicht zu wiederholen, da überall der Löslichkeit in Alkohol Erwähnung geschehen ist.

Nach den übereinstimmenden Analysen der besten Chemiker besteht der Alkohol unzweifelhaft aus 52,65 C, 12,90 H, 34,45 O = $C_4 H_{12} O_2$ oder $C_2 H_6 O$, womit auch das gefundene spec. Gewicht des Dampfes (1,61) übereinstimmt, denn die Rechnung giebt $\frac{3,2012}{2}$ oder $\frac{6,4024}{4} = 1,6006$. In der Verbindung mit Wasser, welche die grösste Dichtigkeit hat, sind dann auf 1 At. Alkohol 3 oder 6 At. Wasser enthalten. Man pflegt jetzt ziemlich allgemein den Alkohol als ein Hydrat = $C_4 H_{10} O + H_2 O$ anzusehen; Berzelius erklärt ihn für $2 C H_3 + O$, d. h. für das Oxyd eines ganz eigenthümlichen Radikals. Die Gründe für beide Ansichten können sich erst aus der nun folgenden Betrachtung der Zersetzungsprodukte des Alkohols ergeben.

2) Alkohol und oxydirende Einflüsse.

Die Produkte, welche Alkohol durch freiwillige Zersetzung an sauerstoffhaltiger Luft mit Wasser und Hefe in Berührung liefert, finden im Abschnitte von der Essiggährung ihre nähere Betrachtung. Das Endresultat ist Essigsäure, welche sich aus der Formel des Alkohols durch Aufnahme von 4 Atomen Sauerstoff und Abgabe von 3 At. Wasser construiren lässt. Der Process ist indessen nicht so einfach. Wenn man Platinschwarz an der Luft mit Alkohol befeuchtet, so wird es glühend und verbrennt unter Sauerstoffabsorption den Weingeist vollständig — was bei wasserhaltigem Alkohol ebenfalls, aber ohne Glühen geschieht. Dabei entsteht nun nicht sogleich Essigsäure und Wasser, sondern zuerst zwei Stoffe, welche man Aldehyd und Acetal genannt hat; jenes ist = $C_4 H_8 O_2$ d. h. Alkohol + 2 O — 2 Aq: dieses = $C_8 H_{18} O_3$ d. h. 2 Alkohol + 2 O — 3 Aq. Aldehyd geht später durch Aufnahme von 2 O direct in Essigsäurhyedrat, Acetal mit 6 O in 2 Essigsäurehydrat und 1 Wasser über. Dabei bildet sich keine Kohlensäure, zuweilen aber auch die als Essigäther bekannte Verbindung, welche mit Aldehyd gleich zusammengesetzt ist. Alkoholdampf mit Sauerstoffgas durch glühenden Röhren geleitet, oder im Davy'schen Glühlämpchen *) verbrannt,

*) Wenn man den Docht einer Weingeistlampe mit einem gewunden Platindraht versieht, die Lampe anzündet und wieder verlöscht, sobald der Draht glühend geworden ist, so fährt der Draht fort zu glühen, bis aller Alkohol verdampft und auf die beschriebene Art oxydirt ist.
Anm. des Uebers.

giebt ganz analoge Resultate, nur geht die Oxydation etwas weiter; man erhält Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Wasser und noch 2 Produkte, über welche noch Unsicherheit herrscht. Man sehe darüber Aldehydsäure. Durch Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure, mit Chromsäure, Chlorsäure, Bromsäure entstehen ähnliche Produkte, welche sich aber mit den Produkten von der Einwirkung der Säure mengen. Chlor- und Bromsäure geben unter sehr heftiger Einwirkung Essigsäure und Chlor- (oder Brom-) wasserstoffsäure, Salpetersäure giebt Essigsäure, Aldehyd und Salpeteräther, bei Ueberschuss auch Oxalsäure. Schwefelsäure und Braunstein liefern Kohlen-, Ameisen-, Essigsäure, Aldehyd — damit gemengt aber Aether und dessen Verbindungen mit Essig-, Ameisen- und Schwefelsäure.

Ganz eigenthümlich gestaltet sich die Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol, wenn die Säure Silberoxyd oder Quecksilberoxydul aufgelöst enthält. Es bildet sich dann mit grosser Heftigkeit ein Niederschlag von knallsaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxydul, wahrscheinlich durch gegenseitige Zersetzung des gebildeten Aldehyds und Stickstoffoxyds. ½ At. Aldehyd $= C_2 H_4 O$ kann mit 1 At. Stickstoffoxyd $= N_2 O_2$ zerfallen in 2Aq und 1 At. Knallsäure $= N_2 C_2 O$.

3) Alkohol und Salzbilder.

Chlorgas wirkt auf wasserhaltigen Alkohol sehr ähnlich, wie die genannten oxydirenden Einflüsse; doch zeigen sich neben Aldehyd und Essigäther noch Chloral und Chloräthyl, unter Entwickelung von Salzsäure. Mit absolutem Alkohol giebt Chlor fast nur Salzsäure, welche entweicht, und Chloral; dieser Körper ist $= C_4 H_2 O_2 Cl_6$ und durch die Einwirkung des Chlors auf den Wasserstoff des Alkohols gebildet. Denn $C_4 H_{12} O_2 + Cl_{16}$ giebt $5 Cl_2 H_2$ und $C_4 H_2 O_2 Cl_6$. Ganz analog wirkt Brom. Nicht so Jod, welches jedoch nach Aimé durch Behandlung einer alkoholischen Jodlösung mit Salpetersäure ebenfalls Jodal liefern soll.

Eigenthümlich wirken Chlor- und Bromkalk auf den Alkohol; ist der letztere wasserhaltig und wird mit Chlorkalk destillirt, so bleibt Chlorcalcium und meist auch etwas kohlensaurer Kalk zurück und es destillirt eine Flüssigkeit über, welche man Chloroform genannt hat und welche die Zusammensetzung $C_2 H_2 Cl_6$ hat. Bei Anwendung absoluten Alkohols entsteht neben dem Chloroform auch Chloral und essigsaurer Kalk. Aehnlich wirkt Bromkalk. Jodoform kann dagegen nur erhalten werden durch Vermischung von alkoholischer Jodlösung mit alkoholischer Kalilösung.

4) Alkohol und Alkalien.

Das Braunwerden der alkoholischen Lösungen ätzender Alkalien beruht auf der Bildung eines harzähnlichen Stoffes, des sogenannten Aldehyd-

harzes. Doch entstehen bei ungehindertem Zutritt der Luft daneben noch Essig- und Ameisensäure.

5) Alkohol und Kalium.

Kalium und Natrium, mit Alkohol zusammengebracht, entwickeln Wasserstoffgas und das gebildete Alkali tritt mit dem Produkte der Veränderung des Alkohols — Aether genannt — einfach zusammen. Der Aether ist $= C_4 H_{10} O$, d. h. Alkohol *minus* 1 At. Wasser, dessen Sauerstoff das Kalium zu Kali oxydirt, während der Wasserstoff entwickelt wird.

6) Alkohol und Säuren.

Die Säuren werden in der Kälte zum Theil ohne Veränderung vom Alkohol aufgelöst, wie z. B. fast alle organische Säuren, Selensäure, die anorganischen Säuren bei gewisser Verdünnung. Dagegen bewirken sie alle bei längerer Einwirkung, besonders, wenn sie durch Hitze unterstützt wird, eine sehr übereinstimmende Zersetzung, die sich durchgängig auf Wasserentziehung hinausführen lässt. Dabei ist aber das Endresultat etwas verschieden, nach Art der Säure. Sauerstoffsäuren geben im Allgemeinen Wasser und Aether, d. h. einen Körper $= C_4 H_{10} O$, d. h. Alkohol *minus* Wasser. Dieser Körper bleibt nun im Anfange stets mit der Säure verbunden als saure Verbindung, wie Aetherschwefelsäure, Aetherphosphorsäure, Aetheroxalsäure, oder als neutrale, wie Kleeäther, Essigäther u. s. w. Erstere Verbindungen zersetzen sich in der Wärme, daher man dann bei der Destillation reinen Aether erhält, während die Letztern unzersetzt übergehen. Die organischen Säuren geben ihre Verbindungen mit Aether weit leichter, wenn zugleich Schwefelsäure anwesend ist. Wasserstoffsäuren und mehrere Chlormetalle (Chloreisen, Chlorantimon, Chlorzinn) bilden durch Destillation mit Alkohol dem Aether ganz analoge Verbindungen, in denen aber statt des Sauerstoffs der betreffende Salzbilder enthalten ist, z. B. $C_4 H_{10} Cl_2$. Fluorborongas giebt Aether und durch Einwirkung des freigewordenen Wassers auf das Fluorboron Fluorwasserstoff und Borsäure. Aehnlich wirkt Fluorsiliciumgas. Chlorzink zerlegt den Alkohol durch Destillation in Aether und Wasser. — Indessen sind die Produkte nur bei Innehaltung gewisser Concentrations- und Temperaturgrenzen so einfach. Die Schwefelsäure, bei welcher der Vorgang näher untersucht ist, zersetzt, wenn sie in zu grosser Menge vorhanden ist, und über 170° erhitzt wird, den Weingeist noch vollständiger in Wasser und in ölbildendes Gas oder einige demselben isomerische ölartige Körper, welche zum Theil in Verbindung mit Schwefelsäure bleiben und das sogenannte schwere Weinöl constituiren. Zum Theil bildet sich solches Weinöl gleich von Anfang an in der Mischung des Alkohols mit der Schwe-

felsäure. Die wasserfreie Schwefelsäure wirkt noch energischer, indem sie selbst sogar zum Theil zersetzt wird und dadurch eine Verbindung erzeugt, in welcher Unterschwefelsäure angenommen werden muss. Masson hat beobachtet, dass man bei Destillation von Alkohol über Chlorzink je nach der Temperatur zuerst nur wasserfreieren Alkohol, dann Aether, Wasser und Alkohol, weiterhin blos Aether und Wasser, Aether, Wasser und Weinöl und zuletzt blos Wasser und Weinöl erhält. Was Masson Weinöl nennt, ist ein Gemenge von einem sehr flüchtigen, und einem fixen Oele, welche jedes für sich eine andere Zusammensetzung haben, zusammen aber aus $C_4 H_5$ bestehen, wie das leichte Weinöl, welches durch Zersetzung des schwefelsauren Weinöls mit Wasser erhalten wird. — Es würden sich alle hier erwähnte Zersetzungen des Alkohols, wie man leicht sieht, ganz einfach und ohne Widerspruch auf eine blosse Wasserentziehung (d. h. nämlich Entziehung bereits gebildet vorhandenen Wassers) zurückführen lassen, wenn nicht mehrere Beobachtungen dagegen sprächen, wie z. B. das gleichzeitige Ueberdestilliren von Wasser neben dem gebildeten Aether, ohne dass sich beide wieder vereinigen, da doch ihre gegenseitige Verwandtschaft sehr stark sein muss, weil sich durch Baryt und Kalk keine Spur von Aether entwickeln lässt, weil ferner der Alkohol weit weniger die Eigenschaften des Aethers zeigt, als die Verbindungen des Aethers mit Säuren — woraus hervorgeht, dass das Wasser hier mit weit energischerer Verwandtschaft wirken muss, als die Säuren u. s. w. Man sieht also, dass in der genauen Betrachtung der Verhältnisse bei der Aetherbildung der Schlüssel zur Erkenntniss der wahren Zusammensetzung des Alkohols liegt. Da indessen bei gewissen Ansichten über die Zusammensetzung des Alkohols die Art und Weise, wie man die Zusammensetzung des Aethers ansieht, von grossem Einflusse ist, auch die Beweise für und gegen die verschiedenen Ansichten nicht allein aus dem Verhalten der Säuren zum Alkohol, sondern auch aus andern Erscheinungen hergenommen werden, muss die genaue theoretische Erörterung bis zum Schlusse des Abschnitts verschoben, hier aber, um im Voraus auf die zu beachtenden Punkte aufmerksam zu machen, eine summarische Aufzählung der verschiedenen wichtigeren Ansichten gegeben werden.

7) Ansichten über die Zusammensetzung des Alkohols.

a) Gegenwärtig herrschende Ansicht der deutschen Chemiker, hauptsächlich von Liebig, und, was den Aether anlangt, auch von Berzelius, vertheidigt: Der Alkohol ist ein wahres Hydrat des Aethers also $= C_4 H_{10} O + H_2 O$, die angegebenen Zersetzungserscheinungen lassen also im Allgemeinen dieselbe Erklärung zu, wie sie bei jedem andern Hydrate einer Basis

Statt finden könnte. Die Säuren verbinden sich mit der Basis und scheiden das Wasser ab, welches entweder mit dem Ueberschusse der Säure sich verbindet, wie bei der Schwefelsäure, oder ganz frei bleibt; in der Wärme destillirt dann Wasser (auch bei der Schwefelsäure, sobald diese einmal eine gewisse Wassermenge aufgenommen hat) und die Aetherverbindung, oder, falls letztere in der Hitze zersetzbar ist, reiner Aether über; die weiteren Produkte rühren von einer Zersetzung des Aethers selbst her. Blos wasserentziehende Stoffe, wie Chlorzink, nehmen nur das Wasser auf, ohne den Aether selbst anfänglich zu afficiren — doch können auch diese, wie Masson's Versuche zeigen, in höherer Temperatur selbst den Aether zersetzen.

Der Aether selbst ist nach dieser Ansicht das Oxyd des Radikals $C_4 H_{10}$ — Aethyl genannt — welches Lowig neuerdings sogar isolirt haben will. Er verhält sich in jeder Hinsicht — natürlich mit Ausnahme solcher Zersetzungen, welche das Radikal selbst angreifen — wie jedes andere basische Oxyd.

b) Ansicht von Dumas: Der Alkohol ist ein Hydrat, d. h. er unterscheidet sich vom Aether allerdings auch nur durch ein Atom Wasser, aber der Aether selbst ist kein Oxyd, sonder das Hydrat des ölbildenden Gases oder eines demselben isomerischen Körpers — Aetherin genannt —, also $C_4 H_8 + H_2 O + H_2 O$. Dafür werden jene weitergehenden Zersetzungen des Alkohols durch Schwefelsäure und Chlorzink, welche Körper von der Zusammensetzung $C_4 H_8$ liefern, die angebliche Verbindbarkeit des ölbildenden Gases mit Säuren u. s. w. angeführt, aber, wie man sehen wird, mit Unrecht.

c) Ansicht von Berzelius: Der Alkohol enthält gar keinen gebildeten Aether — über dessen Zusammensetzung übrigens die Oxydtheorie adoptirt wird —, sondern ist das Oxyd eines andern Radikals $C H_3$ = $2 C H_2 + O$; dafür werden die bereits oben angegebenen Zweifel gegen die hydratische Natur des Alkohols als Gründe angeführt.

d) Zeise's, bisher nur von diesem Chemiker angenommene Ansicht: Der Alkohol ist eine Wasserstoffverbindung $= C_4 H_{10} O_2 + H_2$ und der Aether bildet sich dadurch, dass der Wasserstoff mit einem Sauerstoffatom des Radikals Wasser bildet. Der Aether selbst ist dann weder Oxyd noch Hydrat, sondern eine unmittelbare ternäre Verbindung. Hierzu haben die Versuche Zeise's über das Mercaptan Veranlassung gegeben.

Um indessen wenigstens einige systematische Ordnung in den Stoff zu bringen, werden wir die Ansicht, nach welcher der Aether ein Oxyd ist, vorläufig als erwiesen annehmen und daher zuerst den Aether selbst und die Verbindungen desselben mit Alkalien, so wie das Radikal desselben und dessen Verbindungen mit Salzbildern beschreiben, dann aber die Produkte jener Zersetzungen betrachten, welche das Radikal selbst verändern; und zwar

zuerst die Produkte der weiteren Einwirkung wasserentziehender Substanzen, besonders der Schwefelsäure, sodann die Produkte oxydirender Einflüsse, ferner die durch eingreifende Wirkung der Salzbilder entstehenden Verbindungen.]

Capitel III.

Vom Aether und seinen Verbindungen.

1) Bildung des Aethers.

[Aether bildet sich, wie gesagt, stets durch Zersetzung des Alkohols mittels Säuren oder einiger stark wasserentziehenden Körper. Von letzteren ist nur die Wirkung des Chlorzinks durch MASSON genauer studirt worden; nach diesem geht, wenn man Alkohol mit Chlorzink sättigt und die Lösung der Destillation unterwirft, bei 90—120° nur reiner Alkohol, bis 182° ein mit immer mehr Aether und später auch vielem Wasser gemengter Alkohol, bei 200° Aether, Alkohol, Wasser und süsses Weinöl, bei 250° nur noch Wasser und Salzsäure über. Bei verdünnteren Lösungen des Chlorzinks erscheint bei 152—185° fast nur Aether und Wasser (dieses in zunehmender Menge), im Anfange mit sehr wenig Alkohol, zuletzt mit etwas Weinöl vermischt. Aus den ätherreichen Theilen der Destillate erhält man durch Rectification den reinen Aether. — Eben so leicht erhält man den Aether durch Destillation des Alkohols mit Arseniksäure, durch Behandlung mit Fluorbor- und Fluorsiliciumgas. Phosphorsäure verbindet sich mit dem gebildeten Aether und die Verbindung kann in der Hitze nur unter gleichzeitiger theilweiser Reconstitution von Alkohol zerlegt werden. Die organischen Säuren, welche im Stande sind, den Alkohol für sich zu zerlegen, verbinden sich ebenfalls sämmtlich mit dem gebildeten Aether, aber aus der Verbindung lässt sich durch Alkalien der Aether nicht isoliren, weil er sich in *statu nascenti* mit dem Wasser des Alkali zu Alkohol vereinigt. — Der Hauptweg zu Darstellung des Aethers bleibt also die Anwendung der Schwefelsäure. Da aber die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol sehr verschiedene Resultate nach den Umständen haben kann, so ist hier Folgendes zu bemerken: Wasserfreie Schwefelsäure bildet mit absolutem Alkohol nur sehr wenig Aether, da ihre Wirkung sogleich weiter geht und das Radikal angreift. Es kann daher hier nur von der Einwirkung wasserhaltiger Schwefelsäure die Rede sein. Dass sich durch Destillation von Alkohol mit Schwefelsäurehydrat Aether bilde, ist schon seit etwa 300 Jahren bekannt; GAY-LUSSAC wies zuerst nach, dass dabei ausser dem Aether nur Wasser entsteht, welches theils die Säure verdünnt, theils mit Aether übergeht. Durch die Versuche

von Dabit, Sertuerner, Vogel, Gay-Lussac, Serullas und Hennel wurde später ermittelt, dass man bei Anwendung gleicher Theile Schwefelsäure und rectificirten Weingeists als Destillationsrückstand eine Säure erhielt, welche von den letztern als die später zu beschreibende Aetherschwefelsäure (die sie freilich nur als Verbindung von Weinöl mit Schwefelsäure ansahen) erkannt wurde. Diese Säure kann aber nun, nach den Beobachtungen von Boullay, Geiger, Mitscherlich und Liebig fortwährend mit kleinen Mengen Alkohol erhitzt werden, ohne dass die Bildung von Aether aufhört; dabei destillirt neben dem gebildeten Aether stets auch das Wasser über; ganz zuletzt bleibt keine Aetherschwefelsäure, sondern nur etwas verdünnte Schwefelsäure zurück. Es kann also dieselbe Menge von Säure eine unbegrenzte Menge von Alkohol in Aether und Wasser zerlegen. Magnus hat nachgewiesen, dass bei der anfänglichen Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol die Schwefelsäure gerade getheilt wird, indem sie zur Hälfte Aetherschwefelsäure bildet, zur andern Hälfte durch das Wasser so verdünnt wird, dass sie nicht mehr auf Alkohol wirken kann, ausser bei längerer Erhitzung. Der Wassergehalt, welchen die Schwefelsäure im Verlaufe der Aetherbildung annimmt, ist übrigens ganz constant, d. h. er beträgt das Doppelte dessen, was die englische Schwefelsäure schon enthält, und es geht aus den Versuchen von Mitscherlich hervor, dass z. B. bei Destillation gleicher Theile conc. Schwefelsäure und absoluten Alkohols das spec. Gewicht des aus Aether und Wasser gemengten Destillats im Anfange zunimmt, bis es ungefähr das spec. Gew. des angewendeten Alkohols, nämlich 0,798, erreicht hat; dann wird auch erst der Siedpunkt constant und nun ist der Punkt eingetreten, wo man durch zugetröpfelten Alkohol den Process fortsetzen kann. Nimmt man umgekehrt verdünnte Schwefelsäure, erhitzt sie und tröpfelt Alkohol hinein, so geht zuerst ein wässeriger Weingeist über, bis die Schwefelsäure auf den gehörigen Concentrationsgrad gekommen ist. — Wenn nun gleich die Bildung von Aetherschwefelsäure schon in der Kälte geschieht, so wird doch freier Aether unter den angegebenen Umständen nicht unter 126°, reichlich erst bei 140° erhalten; auch die Bildung der Aetherschwefelsäure geht bei dieser Temperatur reichlicher von statten, was sich erweisen lässt, wenn man den Versuch in luftdicht verschlossenen Gefässen vornimmt, um die Entweichung des Aethers in Folge einer Zersetzung der Aetherschwefelsäure zu hindern. Schon bei 140° bildet sich neben dem Aether fortwährend etwas ätherschwefelsaures Weinöl, aber erst bei höhern Temperaturen wird die Menge desselben überwiegend, bei 170° gesellt sich ölbildendes Gas dazu und der Weingeist wird unter Entwicklung von schwefliger Säure, Kohlensäure und Abscheidung von Kohle gänzlich zersetzt.

Aus diesen Erscheinungen bei Bildung des Aethers durch Schwefelsäure geht nun unzweifelhaft hervor, dass die Aetherbildung hier nicht wie beim

Chlorzink oder Fluorbor auf der blossen Wasserentziehung beruhe, da sie ja sonst mit Erreichung einer gewissen Verdünnung der Säure ihr Ende finden müsste, niemals aber Wasser neben dem Aether überdestilliren könnte. Liebig nimmt an, dass die ganze Sache auf der Bildung der Aetherschwefelsäure beruhe, welche allemal den Anfang mache; diese Säure zerlegt sich bei Temperaturen über 124° je nach der Menge des verhandenen Wassers in Aether, Schwefelsäurehydrat und Wasser, oder bei sehr viel Wasser in Alkohol und Schwefelsäure; in höhern Temperaturen und bei zu wenig Wasser entstehen noch Zersetzungsprodukte, wie ölbildendes Gas, Weinöl u. s. w. Erhitzt man nun ein Gemenge von wasserhaltiger Schwefelsäure und Aetherschwefelsäure, wie solches eben bei der Aetherbildung der Fall ist, so kommt es nur darauf an, dass der Siedpunkt der Schwefelsäure über dem Zersetzungspunkte der Aetherschwefelsäure liege, damit die Schwefelsäure sich des Wassers dergestalt bemächtige, dass der Aether sich nicht in *statu nascenti*, denn später kann er es so nicht, damit verbinden kann. Das mit dem Aether überdestillirende Wasser kommt bloss daher, dass aus verdünnter Schwefelsäure fortwährend Wasserdämpfe entwickelt werden, um so mehr, wenn diess durch die Verdampfung des Aethers unterstützt wird. In Mitscherlich's Versuchen treten nun alle erwähnte Bedingungen bei 140° ein, bei welcher Temperatur sich die Aetherschwefelsäure am vollständigsten zersetzt und auch das Sieden der Schwefelsäure vom erforderlichen Concentrationsgrade Statt findet; bei niedern Temperaturen muss natürlich Weingeist übergehen. Die Continuität der Aetherbildung beruht nun ebenfalls auf einen fortwährenden Bilden und Zersetzen von Aetherschwefelsäure, wobei vielleicht erinnert werden kann, dass an der Stelle, wo der Alkohol eintröpfelt, eine Abkühlung bis auf den Punkt, wo sich Aetherschwefelsäure bildet, aber noch nicht zersetzt, Statt finden mag. Berzelius und Mitscherlich haben aber gerade diese letztere Annahme zu paradox gefunden und gestehen der Aetherschwefelsäure gar keine Rolle bei der Aetherbildung zu, welche vielmehr auf der katalytischen Kraft der Schwefelsäure beruhen soll — was die Möglichkeit einer Verbindung der Schwefelsäure mit dem gebildeten Aether ja nicht ausschliesse. Als Beweis für diese, allerdings nichts erklärende katalytische Kraft wird angeführt, dass die Salzsäure, welche sich mit dem Aether nicht verbinde, denselben doch bei Gegenwart schwächerer Säuren bilde; die Salzsäure bildet aber Chloräthyl, welches sehr natürlich bei Gegenwart einer wasserhaltigen Säure eine Aetherverbindung liefert.

Bei der Darstellung des Aethers hat man nun auf das Angeführte wohl zu achten. Früher destillirte man ein Gemenge gleicher Theile Alkohol von 0,83 und Schwefelsäure von 1,85, wobei man die durch die Vermengung entstandene Erhitzung gleich benutzte, um schneller auf 140° zu kommen. Zuerst geht etwas Weingeist über, erst gegen 140° erscheint der Aether an

den öligen Streifen in der Vorlage erkennbar; sobald diese aufhören, bricht man ab, um die Beimischung von Weinöl zu vermeiden. Berzelius meint, hierbei bilde sich zuerst ein Gemenge von Alkohol, wasserhaltiger Schwefel- und Aethenschwefelsäure, in der Hitze zersetze die Schwefelsäure den Alkohol katalytisch und erst wenn diess vorüber sei, zersetze sich auch die Aetherschwefelsäure, wobei indessen die Anwesenheit der Schwefelsäure sogleich weitere katalytische Zersetzungen einleite. — Gegenwärtig bedient man sich fast allgemein des Gaiser'schen Verfahrens zur Aetherbereitung, d. h. man mischt 9 Th. Schwefelsäure vom 1,85 vorsichtig mit 5 Th. Weingeist von 0,83 und destillirt dieses Gemenge bei 140—150° aus einer Retorte, in welche man durch eine passende, hier nicht näher zu beschreibende Vorrichtung fortwährend Weingeist in die stark kochende Flüssigkeit in dünnem Strahle zufliessen lässt, in dem Maasse, als Aether und Wasser überdestilliren. Die Vorlage muss gut abgekühlt, die Temperatur genau zwischen 140 und 150° erhalten werden. Von dem Destillate nimmt man die leichtere Schicht ab und destillirt sie über Kalkmilch im Wasserbade um, das Produkt wird durch Schütteln mit Wasser und Rectification von Weingeist und durch Chlorcalcium oder Aetzkalk vom Wasser befreit. — Die Ausbeute an Aether sollte theoretisch 72—74 p. C. des absoluten Alkohols betragen; man erhält aber von 90procentigem Weingeist immer nicht mehr als 55—60 p. C.

2) Eigenschaften des Aethers.

Der Aether ist farblos, dünnflüssig, von eigenthümlichem, durchdringendem Geruche, brennendem, später kühlendem Geschmacke, neutral, stark Licht brechend. Sein spec. Gewicht ist bei 12,5° = 0,7237, sein Kochpunkt bei 760 Mm. Bar. 35,66°. Er verdunstet schon in gewöhnlicher Temperatur sehr schnell unter bedeutender Kälteentwickelung, bei — 31—44° krystallisirt er in weissen, glänzenden Blättern. In der Wärme dehnt sich der Aether noch bei weitem stärker aus, als Alkohol, aber nicht so regelmässig; der Aetherdampf hat ein spec. Gew. = 2,586. An der Luft verändert sich reiner Aether leichter, als Alkohol, indem er allmählig Sauerstoff absorbirt und zu Essigsäure wird, welche sich zum Theil mit unzersetztem Aether zu Essigäther verbindet, der daher in der Regel in kleinen Mengen im Aether anwesend ist. Ausser der Essigsäure hat Gay-Lussac auch einmal nach mehreren Jahren die Bildung eines mit der Essigsäure gemengten scharfen, flüssigen, unter gewissen Umständen prismatisch krystallisirbaren, ätherartig riechenden, in Aether löslichen, aber nicht näher untersuchten Oeles bemerkt. Das Stickstoffgas wird bei dem Sauerwerden des Aethers an der Luft mechanisch absorbirt. Bei Temperaturen von ungefähr 150° verbrennt der Aether langsam mit schwachem blauem Scheine, wobei sich ähnliche

Produkte, wie bei Verbrennung des Alkohols durch Platinmohr u. s. w. bilden mögen. Gegen Platinmohr und im Glühlämpchen verhält sich Aether wie Weingeist. Es scheint sich dabei nach DANIELL allerdings eine eigenthümliche Säure zu bilden. Durch eigentliche Verbrennung bei völligem Luftzutritt, welche mit lebhafter, leuchtender Flamme geschieht, verbrennt der Aether nur zu Kohlensäure und Wasser. Der Aether, besonders sein Dampf, ist äusserst leicht entzündlich. Mit Sauerstoff gemengter Aetherdampf verpufft unter Consumtion von 6 Vol. Sauerstoff und Production von 4 Vol. Kohlensäure äusserst lebhaft. In glühenden Röhren zersetzt sich der Aetherdampf und zwar in Porcellanröhren gänzlich in brennbare Gase, Kohle und zwei eigenthümliche kampher- und ölartige, nicht näher untersuchte Körper. In Glasröhren, welche nicht so heiss werden, erhält man ein Gemenge von Aldehyd, Wasser, beiden Kohlenwasserstoffen und zwei noch näher zu untersuchenden Körpern. Der eine ist ein Kohlenwasserstoffgas, welches von Schwefelsäure unter Schwärzung, Erhitzung und Bildung eines harzähnlichen Körpers absorbirt wird, der andere das weiterhin zu erwähnende Acetal. — Kalk zerlegt den Aether in der Glühhitze unter Abscheidung von Kohle und Bildung von kohlensaurem Kalk in ölbildendes Gas und eine flüchtige, brennbare Flüssigkeit — Aceton?

Aether mischt sich mit Wasser nicht in allen Verhältnissen, 9 Th. Wasser können nur einen Theil Aether und umgekehrt 36 Th. Aether nur 1 Th. Wasser auflösen, daher scheidet sich eine Mischung von Wasser und Aether gewöhnlich in eine ätherreiche obere und eine wasserreiche untere Schicht. Mit Alkohol dagegen mischt sich der Aether in allen Verhältnissen und in den Gemischen waltet der Aether in Geruch und Geschmack sehr vor, dagegen ist das spec. Gew. und der Kochpunkt im geraden Verhältnisse des Weingeistgehaltes höher. Durch Wasser lässt sich der Alkohol grösstentheils wieder vom Aether trennen. Aether löst Schwefel und Phosphor leicht und ohne Veränderung auf, von ersterem etwa 13, von letzterem $2\frac{1}{2}$ p. C. Die Phosphorlösung leuchtet im Dunkeln, beide werden an der Luft sauer. Stickstoffoxydgas und Cyangas werden ohne Veränderung absorbirt, Blausäure, mehrere organische Säuren, Alkaloide, viele indifferente, besonders sauerstoffarme Verbindungen, so wie einige anorganische Chloride in der Kälte ohne Veränderung aufgelöst. Alkalien wirken wenig auf den Aether. Kali wird in geringer Menge gelöst und die Lösung zersetzt sich allmählich an der Luft unter Bildung von Aldehydharz und essigsaurem Kali; Ammoniakgas wird reichlich absorbirt, auch Kalk wird etwas gelöst und der Aether nimmt dabei einen unangenehmen Geruch an. Kalium und Natrium oxydiren sich nur sehr langsam im Aether unter Wasserstoffentwicklung; ein Gleiches thun, unter Bildung essigsaurer Salze, Blei, Zink, Eisen und Zinn. Gold, Silber, Kupfer, Wismuth verändern den Aether nicht. Die Salzbilder wirken, mit

Ausnahme des Jods, welches sich wie beim Alkohol verhält, sehr energisch ein. Chlorgas bewirkt, wenn man nicht abkühlt, sogar Entzündung; durch künstlicher Abkühlung erhält man unter Salzsäureentwickelung nach Leblanc eine ölige, aromatisch riechende, bei 139° kochende Flüssigkeit von einem spec. Gewichte = 1,6; dieselbe wird in der Kälte weder von Kalilauge, noch von Schwefelsäure verändert, alkoholische Kalilösung scheidet aber Chlorkalium und einen andern öligen Stoff aus. Malaguti fand, dass einer dieser ölartigen Körper die Eigenschaft habe, mit Kalihydrat gemengt in Chlorkalium und essigsaures Kali zu zerfallen. Dieser Körper muss also = $C_4 H_6 Cl_4 O$ sein und lässt sich als eine Verbindung von Halbäther mit Chlorkohlenstoff (oder als Essigsäure, in welcher 2 At. Sauerstoff durch Chlor vertreten sind) betrachten, so dass also die Wirkung des Chlors hier einestheils auf der Verwandlung des Aetherradikals in ein anderes durch Wasserentziehung und anderntheils auf Verbindung mit dem Kohlenstoffe eines andern Theiles von Aether — dessen übrige Zersetzungsprodukte nicht näher untersucht sind, beruht. Der sogenannte schwere Salzäther, welcher sich durch Behandlung von Alkohol mit Chlor bildet, ist ein Gemenge von Essigäther, Aethylchlorür und Chloral, unter den Produkten der Einwirkung des Chlors auf Aether sind aber diese Stoffe noch nicht mit Gewissheit nachgewiesen. Brom wirkt nach Loewig weniger energisch, aber ebenfalls vollständig zersetzend; es wird anfänglich mit gelbrother Farbe aufgelöst und Kali nimmt dann noch das Brom vollständig wieder aus; beim Stehen wird aber die Flüssigkeit allmählig gelb, und enthält dann Bromwasserstoff, Bromäthyl, Bromal, schweren Bromäther und vielleicht Ameisensäure. — Salpetersäure wirkt auf Aether wie auf Alkohol, d. h. sie bildet Kohlen-, Essig- und Oxalsäure; wasserfreie Schwefelsäure giebt ebenfalls ähnliche Produkte, wie mit Alkohol; Schwefelsäurehydrat wird in geringer Menge nur vom Aether gelöst, zu gleichen Theilen verbinden sich beide und das Produkt zersetzt sich dann bei stärkerer Erhitzung wie Aetherschwefelsäure. Der Aether verbindet sich mit den meisten Sauerstoffsäuren, aber nur in *statu nascenti*, d. h. wenn man Alkohol mit der Säure, meist mit gleichzeitiger Anwendung von Schwefelsäure destillirt. Nur die Salpetersäure vermag sich nicht direct mit dem Aether zu verbinden, sie wird allemal zu salpetriger Säure reducirt. Diese Verbindungen des Aethers mit Sauerstoffsäuren sind doppelter Art, entweder sie bestehen aus 1 Atom Aether, 1 At. Wasser und 2 At. Säure, verhalten sich dann als eine Säure, deren Wasseratom durch fixe Basen ersetzt werden kann, so dass Doppelsalze entstehen, oder sie bestehen nur aus gleichen Atom Aether und Säure und zwar dann aus beiden im wasserfreien Zustande was die Darstellung der Aetherverbindungen zu einem wichtigen Mittel macht, sich von der Constitution wasserfreier organischer Säuren zu überzeugen. Schwefel- und Phosphorsäure geben nur Verbindungen der erstern

Art, Wein- und Oxalsäure von beiderlei Art, die meisten organischen Säuren aber nur von der letzten. Die Verbindungen der ersten Art sind als zusammengesetzte Säuren der ersten Kategorie *), oder als Doppelsalze, die der zweiten Art als Neutralsalze zu betrachten. Sie sind fast alle flüssig, selten krystallisirbar, von ätherartigem Geschmack und Geruch, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich; durch Alkalien werden sie zersetzt, man erhält aber dabei nie Aether, sondern Alkohol, weil sich der Aether in statu nascenti des Wassers aus dem Alkali bemächtigt. — Wasserstoffsäuren, mit Aether destillirt, geben Produkte, welche statt des im Aether enthaltenen Sauerstoffs den Salzbildner enthalten, also entweder als Verbindungen des Aethyls mit Chlor u. s. w., oder als Verbindungen von Aetherin mit der Wasserstoffsäure angesehen werden können.

Der Aether besteht nach übereinstimmenden Analysen aus 65,3 C, 13,3 H, 21,4 O = $C_4 H_{10} O$; damit stimmt auch das spec. Gewicht des Dampfes überein; dasselbe wurde von Gay-Lussac zu 2,586 gefunden; die Rechnung giebt durch Addition der 15 Volumina 2,1660, was ziemlich genau das Doppelte ist; jene 15 Volumina haben sich also nicht zu einem, sondern zu zwei Volum. condensirt, ein Beweis dafür, dass man sich den Aether aus 1 Vol. Aethyl und 1 Vol. Sauerstoff bestehend denken muss; nach der Ansicht von Dumas muss angenommen werden, dass sich 4 Vol. ölbildendes Gas und 1 Vol. Wassergas zu 2 Vol. condensirt haben, was weniger einfach sein würde, wenn man nicht statt dessen vorzöge für 4 Vol. ölbildendes Gas 1 Vol. Aetherin zu setzen.

3) Verbindungen des Aethers mit Säuren.

a) Säure.

1) Aetherschwefelsäure (Weinschwefelsäure, zweifach schwefelsaures Aethyloxyd, *acidum vinosulphuricum*, *acide sulfovinique*, *sulfovinic acid* **)). Diese Verbindung, welche allemal bei der Aetherbildung durch Schwefelsäure entsteht, war schon lange bekannt und Serullas erkannte sie bereits als Verbindung von Aether und Schwefelsäure. Da sie indessen 1 Atom Wasser enthält, welches zuweilen bei Verbindung mit Basen nicht ausge-

*) Wogegen jedoch, wie unter Aetherschwefelsäure erwähnt werden soll, neuerdings wieder nicht unerhebliche Einwendungen gemacht worden sind. Anm. des Uebers.

**) Thomson fälschlich: „*alithionic acid*," worunter etwas anderes verstanden wird. Wahrscheinlich eine Verwechselung mit Aethionsäure. Anm. des Uebers.

schieden wird, nahmen Liebig und Magnus Alkohol in derselben an, was Marchand durch Analysen wasserfreier Salze die Ansicht von Sérullas völlig bestätigte.

Man stellt die Säure dar durch Vermischung von 3 Theilen Schwefelsäurehydrat mit 2 Theilen Alkohol bei künstlicher Abkühlung, oder mit 2 Theilen Weingeist von 0,85 unter Erwärmung auf 100°. Die erhaltene Mengung von verdünnter Schwefelsäure mit Aetherschwefelsäure wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Bleioxyd oder Baryt gesättigt, das gefällte schwefelsaure Salz abfiltrirt, die Lösung abgedampft und der Rückstand, wenn er ein Bleisalz ist, mit Schwefelwasserstoff, ist er ein Barytsalz, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, worauf man das Filtrat im *Vacuo* abdampft. Ohne Zersetzung kann man die freie Säure nicht über ein spec. Gew. von 1,32 concentriren. Sie ist sehr sauer, ölartig, in Wasser sehr löslich, in der Hitze (selbst bei längerem Stehen an der Luft) bei hinreichender Anwesenheit von Wasser zu Schwefelsäurehydrat und Alkohol, bei Mangel an Wasser unter Entwicklung von schwefliger Säure, durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Aether, unter Bildung von Weingeist und ölbildendem Gas zersetzbar. Durch Destillation mit essigsaurem und ameisensaurem Kali entsteht saures schwefelsaures Kali und eine neutrale Aethyloxydverbindung. Salpetersäure und Chlor zerlegen den Aether und machen die Schwefelsäure frei. — Die im *Vacuo* getrocknete Säure besteht aus 63,32 Schwefelsäure, 29,57 Aether und 7,11 Wasser, was man vorläufig $2\,SO_3 + C_4\,H_{10}\,O + Aq$, oder, wenn man Aethyl mit Ae (nach Berzelius $\frac{4}{10}$ Ae) bezeichnet $(Ae\,O + 3O_3) + (Aq + 3O_3)$ interpretiren kann.

Die Aetherschwefelsäure verbindet sich mit fast allen Basen entweder direct durch Auflösung der Carbonate oder durch doppelte Zersetzung leichtlöslicher ätherschwefelsaurer Salze. Dabei wird ganz einfach das Wasseratom durch die Basis ersetzt. Die Salze sind also alle im wasserfreien Zustande von der Form $(Ae\,O + 3O_3) + (RO + 3O_3)$. In Wasser sind sie alle löslich, von den meisten löst Wasser schon in der Kälte mehr als sein eignes Gewicht; meist auch in Alkohol, mit Ausnahme des Magnesiasalzes. Das Natronsalz bindet Alkohol chemisch. Sie sind nie sauer, und auch ein basisches Salz existirt nur mit Bleioxyd; viele, ja die meisten enthalten verschiedene Mengen von Krystallwasser, welches sie mit sehr ungleicher Energie festhalten, also in sehr verschiedenen Temperaturen oder gar, wie das Silber- und Kupfersalz, gar nicht ohne Zersetzung abgeben. Nur das Kali- und Strontiansalz enthalten gar kein Krystallwasser. Luftbeständig sind die meisten ätherschwefelsauren Salze, einige zerfliesslich (Natron-, Zink- und Ammoniaksalz); die meisten krystallisiren in perlmutterglänzenden, sich fettig anfühlenden Schuppen und Tafeln. In der Hitze zerfallen sie in ätherschwe-

felsauren Weinöl, Kohlensäure, Wasser, ölbildendes Gas, schweflige Säure und ein schwefelsaures Salz. Bei Erhitzung mit Kalk entsteht auch Alkohol. An der Luft lassen sie sich entzünden. Die wässerige Lösung giebt bei längerem Kochen ebenfalls Alkohol; Gegenwart von Schwefelsäure kann, wie bei der Aetherbereitung, die Alkoholbildung zum Theil verhindern. Mit essigsauren und andern organischsauren Salzen destillirt, geben die ätherschwefelsauren Salze meist ein neutrales Salz und eine flüchtige neutrale Aetherverbindung. — Hier kann nur die Zusammensetzung der wasserleeren Salze als Beweis für die Zusammensetzung der Säure angeführt werden.

Das Kalisalz enthält 28,6 Kali, 22,7 Aether, 48,7 Schwefelsäure; das Strontiansalz 30,6 Strontian, 22,1 Aether, 47,3 Schwefelsäure. Das Kalisalz geht mit dem Ammoniaksalze eine Doppelverbindung ein. Das basische Bleioxydsalz, welches durch Digestion des neutralen mit Bleioxydhydrat erhalten wird und unkrystallisirbar ist, enthält 65,6 Bleioxyd, 11,0 Aether, 23,5 Schwefelsäure, entspricht also der Formel $(SO_3 + Ae\,O) + (SO_3 + 2\,Pb\,O)$. Diess bietet jedenfalls eine Anomalie dar, und Marchand bezweifelt deshalb auch neuerdings, ob die gegebene Vorstellungsart von der Natur der Aetherschwefelsäure die richtige sei, worin ihn auch der Umstand, dass Baryt die Schwefelsäure nicht aus dieser Verbindung abzuscheiden mag, bestärkt. Er schlägt vor, die Säure als $C_4\,H_{10}\,S_2 + O_7$ zu betrachten, d. h. als ein Oxyd des Schwefeläthyls, wofür eine Analogie im Mercaptan (s. unten) gegeben ist. Doch ist diess vorläufig reine Hypothese.]

2) Aetherphosphorsäure (Weinphosphorsäure, zweifach phosphorsaures Aethyloxyd, *acidum vinophosphoricum*, *acide phosphovinique*, *phosphovinic acid*) von Lassaigne entdeckt, von Pelouze näher untersucht. Man stellt sie dar durch Erhitzung gleicher Theile sehr concentrirter Phosphorsäure (verdünnte erzeugt keine Aetherphosphorsäure) und Weingeist von 95 p. C. auf 80°, Verdünnung mit Wasser, Sättigung mit kohlensaurem Baryt, Verjagen des Weingeistes durch längeres Kochen, Filtriren, Zersetzen mit Schwefelsäure, abermaliges Filtriren und Abdampfen im *Vacuo*. Man erhält nicht mehr als etwa $\frac{1}{4}$ der angewendeten Phosphorsäure an Ausbeute. Die Säure bildet eine sehr saure, ölige, in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, in der sich zuweilen kleine Krystalle absetzen. Durch langes Kochen zerfällt die Säure in Alkohol und Phosphorsäure. Ihre Salze, über welche dasselbe gilt, wie bei den ätherschwefelsauren, scheinen ebenfalls sämmtlich in Wasser löslich zu sein und verschiedene Mengen Krystallwasser zu enthalten. Nur das Barytsalz ist näher untersucht. Es enthält 12 At. Wasser, welche es in der Hitze vollständig abgiebt. 9 Theile davon lösen sich in 100 Theilen Wasser von 40°, in Alkohol und Aether löst es sich gar nicht. In der Hitze zersetzen sich die ätherphosphorsauren Salze weit schwieriger, als die ätherschwefelsauren,

geben auch weder Aether noch Alkohol dabei; bei Behandlung mit Kalihydrat wird aber Aether und Alkohol entwickelt. — Die Säure des Barytsalzes besteht nach Pleischl aus 65,6 Phosphorsäure und 34,4 Aether, d. h. $AeO + P_2O_5$; die wasserfreien Salze sind $= (2\,AeO + P_2O_5) + (2\,RO + P_2O_5)$.

3) Aetherarseniksäure ist von d'Arcet nur im Barytsalze dargestellt und oberflächlich untersucht worden; die von demselben gegebene Formel des Barytsalzes $2\,AeO + BaO + As_2O_5$ ist wahrscheinlich falsch.

4) Aetheroxalsäure (Weinoxalsäure, zweifach oxalsaures Aethyloxyd, *acidum oxalovinicum*) wird nach Mitscherlich erhalten, wenn man den neutralen Oxaläther in Alkohol auflöst und die Oxalsäure darin gerade nur Hülfe mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat sättigt. Das niederfallende ätheroxalsaure Kali wird mit Alkohol ausgewaschen und in wasserhaltigem Weingeist gelöst. Man kann zwar durch Schwefelsäure die Säure abscheiden, aber sie lässt sich nicht ohne Zersetzung abdampfen. Auch die Salze, welche zum Theil krystallisiren, werden sehr leicht zersetzt. Indessen kann man diese Salze nicht direct erhalten, da dann nur ein oxalsaures Salz gebildet und der Aether abgeschieden wird.

5) Aetherkohlensäure (*acide carbovinique*), ist von Dumas und Peligot nur im Kalisalze untersucht, da sie für sich nicht bestehen zu können scheint; man erhält sie durch Behandlung einer abgekühlten Lösung von geschmolzenem Kalihydrat in absolutem Alkohol mit Kohlensäuregas. Die Lösung gesteht zuletzt ganz; man verdünnt mit Aether, wäscht mit Aether aus und zieht dann das ätherkohlensaure Kali durch absoluten Alkohol aus. Durch Aether wird es wieder aus dem Alkohol gefällt, schnell abgeschieden, im *Vacuo* getrocknet. Es ist perlmutterglänzend, wasserfrei, wird von Wasser auf der Stelle in Alkohol und doppeltkohlensaures Kali zersetzt. Das Salz besteht aus 23,4 C, 4,0 H, 55,5 O und 19,1 einfach kohlensaurem Kali $= (Ae\,O + CO_2) + (KO + CO_2)$. Die Säure ist daher $= Ae\,O + 2\,CO_2$ oder $C_6H_{10}O_5$, was merkwürdigerweise genau die Zusammensetzung des wasserfreien Rohrzuckers ist.

Als eine Verbindung, in welcher das eine Atom Kohlensäure der Aetherkohlensäure durch Chlorkohlenoxyd ersetzt ist, lässt sich betrachten der Oxychlorocarbonäther (*éther oxychlorocarbonique*), welchen Dumas durch Behandlung von absolutem Alkohol mit Chlorkohlenoxydgas erhielt, und welche auch schon entstehen soll, wenn nur ein Gemenge von Chlor und Kohlenoxyd durch Alkohol absorbirt wird. Hat sich der Alkohol mit dem Gase gesättigt, so trennt er sich in zwei Schichten; die untere wird über Chlorcalcium und Bleioxyd rectificirt; sie hat dann ein spec. Gewicht $= 1{,}130$, ist farblos, von angenehmem, in der Nähe jedoch erstickendem Geruche, neutral, entzündlich, mit grüner Flamme unter Salzsäurebildung

verbrennlich, kocht bei 94°, löst sich nicht in Wasser, wird aber davon in der Wärme zersetzt. Sie besteht aus 34,2 C, 5,0 H, 29,1 O, 30,7 Cl, $= C_6 H_{10} O_4 Cl_2$ oder $Ae\,O + CO_2 + CO\,Cl_2$, nach Berzelius; Dumas schreibt aber $C_4 H_{10} O + C_2 O_2 Cl_2$, wobei der zweite Theil der Formel eine hypothetische Säure bezeichnet, die von Dumas *acide chloroxycarbonique* genannt wird. Wenn man den Chlorkohlenoxydäther in Aetzammoniak auflöst, was unter lebhafter Reaction geschieht, die erhaltene Lösung im *Vacuo* zur Trockne verdampft und den Rückstand im Oelbade destillirt, so erhält man als Rückstand Salmiak und in der Vorlage eine Flüssigkeit, welche wallrathähnlich erstarrt. Diese weisse blätterige Masse, welche schon unter 100° schmelzbar, bei 180° destillirbar, in Wasser und Weingeist löslich und ausgezeichnet krystallisirbar ist, besteht nach Dumas aus 40,5 C, 7,9 H, 15,6 N, 36,0 O, oder $C_6 H_{14} N_2 O_4$; es ist also eigentlich unveränderter Chlorkohlenoxydäther, nur dass statt des Chlors Amid eingetreten ist, daher $= (Ae\,O + CO_2 + (CO + N_2 H_4)$, oder eine Verbindung von kohlensaurem Aethyloxyd mit Kohlenoxyd-Amidid, welches letztere dem Harnstoff isomerisch ist. Dumas nennt die Verbindung Urethan, Löwig Aethercarbamid.

6) **Aetherweinsäure** (zweifach weinsaures Aethyloxyd, Weinsteinweinsäure, *acidum tartrovinicum*, *acide tartrovinique*, *tartrovinic acid*). Durch Sättigung wasserfreien Alkohols mit krystallisirter Weinsäure und Erwärmung (auch ohne diese), dann Verdünnung, Abdampfung und Verdunstung neben Schwefelsäure erhält man schöne rhombische Prismen dieser Verbindung, welche von beigemengter freier Weinsäure nur durch Auflösen und Behandeln mit kohlensaurem Baryt getrennt werden kann. Die Verbindung ist nicht stark sauer, schon bei 90° schmelzbar, bei 165° unter lebhaftem Kochen total zu Alkohol, Essigäther, Wasser, Kohlensäure u. s. w. zersetzbar, entzündlich; in Wasser und Weingeist sehr leicht, in Aether gar nicht löslich, zerfliesslich, in der Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählig in Alkohol und Weinsäure zerfallend. Die Aetherweinsäure fällt Baryt und Kalk weiss, letzterer Niederschlag ist aber im Säureüberschuss auflöslich. — Durch doppelte Zersetzung oder Auflösung der Carbonate giebt die Säure mit den Basen leicht krystallisirbare, in Wasser lösliche, in absolutem Alkohol schwer lösliche Salze, welche sich beim Kochen der Lösungen oder durch Erhitzung für sich leicht zersetzen, ihr Krystallisationswasser im *Vacuo* abgeben, durch trockne Destillation mit kohlensaurem Kalk Alkohol, Essigäther und ein nicht näher beobachtetes bitteres Oel liefern. — Die Aetherweinsäure besteht nach Guerin-Varry aus 40,95 C, 5,77 H, 53,28 O $=$ Ae O + 2 $\overline{T}$ + Aq, oder 20,9 Aether, 74,1 Weinsäure und 5,0 Wasser.

7) Aethertraubensäure (*acide racemoxinique, racemoxinic acid* THOMSON's), der vorigen isomerisch bis auf 1 Wasseratom, ist von GERHARD-VARRY entdeckt und wie die vorige dargestellt worden. Man löst 1 Theil Traubensäure in 4 Th. Alkohol, kocht langsam zur Syrupsdicke ein, verdünnt mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryt, lässt das Barytsalz krystallisiren, zersetzt es dann mit Schwefelsäure und bringt die Säure ebenfalls zur Krystallisation. Sie verhält sich wie die vorige, auch in ihren Salzen; sie enthält jedoch ein Wasseratom mehr, welches in den Salzen aber zugleich mit dem andern ausgetrieben wird, ohne dass dafür mehr als ein Atom Basis eintritt. Die krystallisirte Säure besteht aus 38,6 C, 5,9 H, 55,3 O = Ae O + 2 $\overline{U}$ + 2 Aq.

8) Aetherkampfersäure (Kampferweinsäure, *acide camphovinique, camphovinic acid*) wurde von MALAGUTI erhalten, als er 2 Theile krystallisirte Kampfersäure mit 4 Theilen absolutem Alkohol und 1 Theile concentrirter Schwefelsäure bis zur Hälfte destillirte und das Destillat mehrmals cohobirte, darauf den Rückstand mit Wasser verdünnte und die ausgeschiedene syrupsdicke Flüssigkeit mit Wasser auswusch. Die Säure ist farblos, dickflüssig, nicht krystallisirbar, von säuerlichem Geschmack und eigenthümlichem Geruch, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, kocht bei 196°, zersetzt sich aber dabei in Wasser, Kampfersäure und neutralem kampfersaurem Aether; eine ähnliche Zersetzung erleiden die völlig neutralen Auflösungen der Säure in Alkalien, langsamer auch die wässerige Lösung der freien Säure. Die Salze sind grösstentheils löslich, die unlöslichen bilden gallertartige Niederschläge; durch Säuren wird die Aetherkampfersäure aus ihren Salzlösungen als syrupsdicke Masse niedergeschlagen. — Die wasserfreie Säure besteht aus: 66,0 C, 8,6 H, 25,4 O = Ae O + 2 $\overline{Ca}$.

9) Aetherschwefelkohlenstoffsäure (Aethyloxydbisulfocarbonat, Xanthogensäure; *acide xanthique* oder *sulfocarbovinique, xanthic acid*). Diese höchst merkwürdige Verbindung, in welcher der Schwefelkohlenstoff ganz dieselbe Rolle spielt, wie in den bisher beschriebenen die Sauerstoffsäure, ist von ZEISE entdeckt worden, welcher jedoch erst später ihre eigentliche Natur ermittelte. — Löst man Aetzkali in 6 Theilen absolutem Alkohol und versetzt die Lösung mit Schwefelkohlenstoff bis zum Aufhören der alkalischen Reaction, so hat man in der Lösung das Kalisalz der neuen Säure; dasselbe wird durch Erkältung und Verdunstung im *Vacuo* auskrystallisirt, in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt. Die milchige Flüssigkeit setzt bei Verdünnung mit mehr Wasser die Säure als ölige Flüssigkeit ab, welche durch vieles Wasser von Chlorkalium und Salzsäure gereinigt wird. Die freie Säure ist farblos,

ölig, schwer, von starkem Geruche, scharfsaurem, hintennach bittern Geschmacke, röthet und bleicht das Lackmuspapier, entzündet sich leicht und verbrennt unter Entwicklung schwefliger Säure; schon bei 24° fängt sie sich an unter freiwilliger Erhitzung in Alkohol und Schwefelkohlenstoff zu zerlegen, auch wenn kein anderes Wasser zugegen ist, als das chemisch gebundene. An der Luft bedeckt sie sich mit einer weissen Rinde. Sie löst sich nicht in Wasser. Von Jod wird sie unter Bildung von Jodwasserstoff und einem öligen Körper zersetzt. — Die Salze der Säure bilden sich stets, wenn Alkohol (nicht Aether), Schwefelkohlenstoff und eine starke Base (selbst kohlensaure Alkalien) zusammenkommen. Sie sind meist unlöslich, mit Ausnahme der Alkalisalze; sie haben einen piquanten Geschmack, entzünden sich und brennen mit Funkensprühen; sie sind grösstentheils farblos; der alte Name der Säure kommt von der schön gelben Farbe des Kupferoxydulsalzes. Bei trockner Destillation geben die Salze dieser Säure einen Rückstand von Kohle und Schwefelmetall, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Wasser, Schwefeläthyl (s. unten) und ein gelbliches, sehr eigenthümlich riechendes, süsslichstechend schmeckendes, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliches, neutrales, sehr entzündliches, bei Verbrennung schweflichte Säure lieferndes, aber auf Kupfer- und Bleisalze nicht wirkendes Oel, Xanthogenöl genannt. Dieses Oel ist ein Gemenge der später unter den Namen Mercaptan, Thialäther und Thialöl vorkommenden Stoffe. Das Kalisalz wird auch in der wässerigen Lösung zersetzt und ist dabei Kali überschüssig, so bildet sich ebenfalls Mercaptan. Dagegen lässt sich die wasserfreie alkoholische Lösung ohne Zersetzung eintrocknen. Die Salze werden von Säuren, selbst Colophonium, zersetzt; das Bleisalz wird indessen nicht von Schwefelwasserstoff, dagegen leicht von Schwefelalkalien auf dem Wege der doppelten Zersetzung zerlegt. — Die freie Säure lässt sich nicht wasserfrei darstellen. In den trocknen Salzen enthält die Säure nach übereinstimmenden Versuchen von Zeise, Couerbe (welcher jedoch in dem Bleisalze H_2O zu wenig fand), Liebig und Pelouze 56,48, 31,9 C, 4,5 H, 7,2 O $= C_6 H_{10} O S_4$, oder $Ae O + 2 CS_2$; in der freien Säure kommt ein Atom Wasser hinzu. Das Bleisalz enthält 49,5 p. C., das Kalisalz 29,3 p. C. Basis. Die Abnormität, dass die xanthogensauren Salze, nach der hier angenommenen Ansicht, Doppelsalze einer sauerstofffreien Säure mit 2 Sauerstoffbasen sein würden, bewog jedoch Zeise, lieber die Salze als Sauerstoffsalze einer Säure $C_6 H_{10} S_4 O$, als Ganzes betrachtet, anzusehen.

10) Aetherchlorplatinsäure; über diese durch Behandlung von Alkohol mit Platinchlorid entstehende Verbindung, welche von Manchen als ganz analog der vorigen betrachtet wird, aber überhaupt noch gar keine sichere Erklärung zulässt, wird weiter unten die Rede sein.

b) Neutrale.

1) Salpetrigsaurer Aether (Salpeteräther; salpetrigsaures Aethyloxyd, *aether nitrosus*, *éther nitreux*, *nitrous ether*). Die Salpetersäure scheint sich nicht mit dem Aether verbinden zu können. Behandelt man Alkohol mit Salpetersäure, so wird ein Theil des Alkohols unter Kohlensäureentwickelung zersetzt, die Salpetersäure zu salpetriger Säure reducirt und salpetrigsaurer Aether gebildet. Die Verbindung ist schon sehr lange bekannt, und kann auf sehr verschiedene Arten erhalten werden, indem man entweder verdünnte Salpetersäure mit Alkohol (nach Thenard gleiche Theile Alkohol von 0,845 und Salpetersäure von 1,284) destillirt, oder Weingeist mit rauchender Salpetersäure in der Kälte zusammenbringt, oder indem man Alkohol mit Schwefelsäure und geschmolzenem Salpeter (16 Th. Alkohol von 0,83, 5 Th. Schwefelsäure von 1,85, und 8 gestrn. Salpeter nach Buchholz) destillirt. Wendet man dabei Alkohol im Ueberschusse an, so ist das Destillat ein Gemenge von Salpeteräther mit Alkohol, der *spiritus nitrico-aethereus* oder *nitri dulcis* der Officinen. Zum Theil wird die Salpetersäure auch noch weiter reducirt; dabei müssen sich natürlich auch Essigsäure, Zuckersäure und etwas Oxalsäure bilden, was auch noch fortgeht, wenn die vom Salpeteräther getrennte saure Flüssigkeit für sich erhitzt wird. Eine Verunreinigung des Salpeteräthers mit Essigäther ist hiernach sehr wohl möglich, doch soll nach der Versicherung von Berzelius der nach der Black'schen Methode bereitete Salpeteräther frei davon sein. Bei der auf Destillation beruhenden Darstellungsweisen ist die Vorlage wohl zu erkalten, auch die Flüssigkeit nicht ganz abzudestilliren, sondern nur etwa zur Hälfte. Black's Methode wird von Berzelius so ausgeführt, dass er 9 Th. Alkohol von 0,83, 4 Th. dest. Wasser und 8 Th. rauchende Salpetersäure mittels eines Trichters vorsichtig so in eine Flasche bringt, dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen, sondern die Säure die unterste, das Wasser die mittlere, der Alkohol die oberste Schicht bildet. Man lässt nun bei + 15° stehen. Säure und Alkohol begegnen sich ganz allmählig im Wasser und zersetzen sich, indem das Wasser blau, grün und zuletzt wieder farblos, zugleich langsam Kohlensäure und später Stickstoffoxyd entwickelt wird. Zuletzt hat man eine obere gelbe Schicht von Salpeteräther und eine untere, welche Wasser, Salpetersäure und die gebildeten Säuren (welche hier nur unbedeutend sind) enthält. Der Aether wird abgehoben und, wie stets nöthig ist, durch Schütteln mit kalihaltigem Wasser von freier Säure befreit, und über ein Gemenge von Chlorcalcium und gebrannter Magnesia rectificirt.

Reiner Salpeteräther ist blassgelb, von angenehm ätherartigem Geruche, ätherlichbrennendem Geschmacke, einem spec. Gew. = 0,886, neutral, mit heller Flamme brennbar. Er kocht bei 21°; in glühenden Röhren giebt er

neben den Zersetzungsprodukten des Aethers noch Cyanammonium, Stickstoffoxyd und Stickstoff. An der Luft, namentlich in Berührung mit Wasser, und vorzüglich mit Alkalien (oder Kalk) zersetzt er sich, indem sich Stickstoffoxyd entwickelt und Zuckersäure (früher für Aepfelsäure gehalten) bildet. Diess soll sich durch Digestion des Aethers mit Braunstein und Rectification über Magnesia usta verhindern lassen, was aber nicht wahrscheinlich ist, da dadurch nicht wohl die Bildung von Zuckersäure verhindert werden kann. Auch wenn man den Aether mit Eisenvitriol mengt, entwickelt sich Stickstoffoxyd und es schlägt sich basisch zuckersaures Eisenoxyd nieder. Der Salpeteräther soll Quecksilberoxyd allmählig unter Bildung von salpetersaurem Quecksilberoxydul reduciren. Er löst sich wenig in Wasser, in allen Verhältnissen in Alkohol. — Nach Dumas und Boullay besteht der Salpeteräther aus 41,46 C, 6,85 H, 32,69 C, 19,0 N = Ae O + $N_2 O_3$.

2) Oxalsaurer Aether (Oxaläther, Kleeäther, oxalsaures Aethyloxyd, *aether oxalicus*, *éther oxalique*, *oxalic ether*) bildet sich zwar schon nach Bauhof durch mehrmalige Cohobation von 6 Th. wasserfreiem Alkohol über 1 Th. Oxalsäure, wird aber bequemer erhalten durch Destillation von Alkohol mit Schwefel- und Oxalsäure oder Sauerkleesalz; letztere Methode, von Dumas und Boullay, ist die vorzüglichere; man nimmt 1 Th. Alkohol, 1 Th. Sauerkleesalz und 2 Th. Schwefelsäure; dabei destillirt erst Alkohol, dann Aether, zuletzt Oxaläther über, welcher sich am Boden sammelt; die obern Schichten werden wieder in die Retorte zurückgegeben. Durch Schütteln mit Wasser und Kochen mit Bleiglätte reinigt man den Aether, welcher sich nach Serullas indessen nicht ganz von ätherschwefelsaurem Weinöl befreien lassen soll. Daher ist die Mitscherlich'sche Verbesserung von Bauhofs Methode beachtenswerth. Man destillirt 1 Th. Oxalsäure mit 6 Th. absoluten Alkohols bis die Temperatur auf 140° gestiegen ist, setzt dann wieder 6 Th. Alkohol zu und destillirt bis 160°. Der Retortenrückstand wird mit Wasser geschüttelt und mit Bleiglätte destillirt. Hat die Temperatur 180° erreicht, so wechselt man die Vorlage, denn von nun an geht reiner Oxaläther über. Der Oxaläther ist ölig, farblos, schwerer als Wasser, in dem er sich nur wenig auflöst, riecht knoblauchartig aromatisch, kocht erst bei 183—184°. Mit Wasser und Alkalien zersetzt er sich schnell in Oxalsäure und Alkohol, dabei geben nach Dumas und Boullay 100 Th. Oxaläther, 48,98 Oxalsäure und 62,18 Alkohol; es sind also 11,16 (nach der Rechnung 12,24) Wasser aufgenommen worden. In Alkohol ist er leicht löslich. Er besteht nach Dumas und Boullay aus 49,2 Oxalsäure und 50,8 Aether oder 43,8 C, 6,6 H, 49,6 O = Ae O + $C_2 O_3$. Das spec. Gew. seines Dampfes ist = 5,08. Die Bildung von Aetheroxalsäure durch Behandlung der alkoholischen Lösung des Oxaläthers mit alkoholischer Kalilösung ist bereits oben erwähnt. Ammoniak und Wasser zersetzen den Oxaläther in Oxamid (s. d.)

und Alkohol; behandelt man dagegen einen Ueberschuss von wasserfreiem Oxaläther mit Ammoniak in kleinen Mengen (oder einem mit Ammoniak gesättigten Weingeist), so bildet sich neben Weingeist ein neuer Stoff, Oxamethan oder Aetheroxamid genannt, welcher aufgelöst bleibt und durch Verdampfen der Lösung in fettglänzenden, farblosen, bei 100° schmelzenden, bei 220° kochenden Blättchen krystallisirt. Er ist ohne Veränderung sublimirbar, schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich. Durch Behandlung mit wässerigem Ammoniak geht er in oxalsaures Ammoniak und Alkohol über; durch Kochen mit Wasser und mit Blei- oder Kalksalzen zerfällt er, im ersteren Falle in Alkohol und saures oxalsaures Ammoniak, im letzteren in oxalsaures Salz und Alkohol. Er besteht nach Dumas und Melchiorlich aus 26,18 C, 7,47 H, 51,27 O, 15,13 N = $C_8 H_{14} O_6 N_2$ oder $(Ae O + C_2 O_3) + (C_2 O_2 + N_2 H_4)$ d. h. Oxaläther + Oxamid.]

β) Kohlensaurer Aether (kohlensaures Aethyloxyd, *aether carbonicus* u. s. w.), erst neuerdings von Ettling dadurch dargestellt, dass ganz reiner und wasserfreier Oxaläther mit Natrium erwärmt wurde. Dabei bildet sich unter Entwicklung von Kohlenoxyd, wenig Wasserstoff und Kohlenwasserstoff eine dicke, dunkelrothe Masse, welche sich zu einem *hygroskopischen* Pulver eintrocknen lässt. Löst man sie noch frisch in Wasser auf, so scheidet sich der Kohlensäureäther auf der Oberfläche ab und kann durch Waschen mit Wasser, Digestion mit Chlorcalcium und Rectification bis zu Erlangung eines constanten Siedepunktes gereinigt werden. Er ist dann, farblos, von angenehmem Geruche, brennendem Geschmacke, einem spec. Gew. = 0,975, schwer entzündlich und mit blauer Flamme brennbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird von Natron nur in der Wärme zersetzt. Er kocht bei 125°, das spec. Gew. seines Dampfes fand man = 4,24 und die Zusammensetzung = 51,31 C, 8,58 H, 40,11 O = 37,13 Aether und 62,87 Kohlensäure = $Ae O + CO_2$.

[4) Essigsaurer Aether (Essigäther, essigsaures Aethyloxyd, *aether aceticus* u. s. w.) findet sich zuweilen in gegohrnen Flüssigkeiten schon fertig gebildet. Auch er kann durch öftere Destillation eines Gemenges von wasserfreiem Alkohol mit concentrirter Essigsäure erhalten werden, wird aber besser durch Destillation von Alkohol mit Schwefel- und Essigsäure (Thenard) oder essigsauren Salzen (essigsaures Kali Thenard, essigsaures Bleioxyd Buchholz, Liebig) erhalten. Nach Liebig nimmt man 4 Th. absolutem Alkohol, 5 Th. conc. Schwefelsäure und 16 Th. Bleizucker. Das Destillat wird von freiem Aether durch Erwärmung an offener Luft befreit. Bei Ueberschuss an Alkohol ist das Destillat eine Auflösung von Essigäther in Alkohol, aus welcher sich der Aether nur durch Behandlung mit Kalihydrat oder Chlorcalcium und vieles Waschen mit Wasser — natürlich nicht ohne grossen Verlust trennen lässt. Der Essigäther ist farblos, von angenehmem Geruche

und Geschmacke, einem spec. Gew. = 0,88. Er ist leicht entzündlich und verbrennlich, an der Luft unveränderlich, ziemlich in Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich, durch Destillation mit Alkalien zersetzbar. Sonst verhält er sich wie reiner Aether. Er kocht bei 74° und das spec. Gewicht des Dampfes wurde = 3,06 gefunden. Alkoholhaltiger Essigäther hat einen leichteren Dampf und verbindet sich nicht mit Chlorcalcium, während nach Liebig der reine Essigäther Chlorcalcium auflöst und damit eine krystallisirbare Verbindung liefert. Der Essigäther besteht nach Dumas und Boullay aus 54,82 C, 8,75 H, 36,43 O oder 57,9 Essigsäure, 42,13 Aether = AeO + $C_4H_6O_3$.

5) Ameisensaurer Aether (Ameisenäther, ameisensaures Aethyloxyd, *aether formicus* u. s. w.) wird gewöhnlich ohne Zusatz von Schwefelsäure durch mehrmalige Destillation eines Gemenges von gleichen Theilen Alkohol und conc. Ameisensäure dargestellt, das Destillat wird durch Schütteln mit Kali gereinigt. Doebereiner mischt 7 Th. trocknes ameisensaures Natron 10 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Alkohol von 90 p. C. Der Aether destillirt schon bei der durch die Vermischung entstandene Wärme über. Er ist farblos, von starkem Geruch und Geschmack nach Pfirsichkernen; spec. Gew. 0,918, Kochpunkt 56°; brennt mit blauer Flamme, löst sich in 9 Th. kaltem Wasser, aber in allen Verhältnissen Weingeist und Aether; zersetzt sich leicht durch Wasser. Bei Behandlung mit Chlor giebt der Ameisenäther ausser den allgemeinen Produkten des Aethers nach Malaguti auch Ameisensäure und Chloräthyl. — Liebig fand das spec. Gewicht des Dampfes = 2,573, woraus sich berechnen lässt, dass der Aether 50,2 Aether und 49,8 Ameisensäure enthält, also wie die andern = AeO + $C_2H_2O_3$ ist.

6) Weinsaurer Aether (Weinsteinäther, weinsaures Aethyloxyd, *aether tartaricus* u. s. w.). Es ist noch sehr zweifelhaft, ob überhaupt eine neutrale Verbindung der Weinsäure mit dem Aether existire. Thenard will zwar einen solchen durch Destillation von 7 Alkohol, 6 Weinsäure und 2 Schwefelsäure, bis zu anfangendem Erscheinen von Aether, Verdünnen des Rückstandes, Sättigen mit Kali, Abdampfen und Ausziehen mit Weingeist erhalten haben, doch soll das Produkt nach Guerin-Varry nur ein Gemenge von ätherschwefel- und ätherweinsaurem Kali gewesen sein.

7) Brenzweinsaurer Aether (Brenzweinäther, brenzweinsaures Aethyloxyd, *aether pyrotartaricus* u. s w.) wird nach den Untersuchungen von Gruner und Malaguti entweder direct oder so erhalten, dass man 2 Th. Brenzweinsäure mit 4 Th. Alkohol von 0,82 und 1 Th. Salzsäure unter mehrmaligem Zurückgiessen des Uebergegangnen destillirt, den Rückstand mit Wasser fällt und den ausgeschiedenen Aether über Bleioxyd rectificirt. Farblos, von Calmusgeruch, scharf bitterm Geschmack, schwerer als Wasser, kochend bei 218°, nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig, nicht entzündlich,

nicht zersetzbar durch Chlor und Ammoniak, aber durch starke Mineralsäuren in der Wärme, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, besteht aus 57,43 C, 8,67 H, 33,90 O = $C_9 H_{16} O_4$ oder Ae O + $C_6 H_6 O_3$.]

8) Citronensaurer Aether (Citronenäther, citronensaures Aethyloxyd, *aether citricus*) wird entweder nach Mitscherlich durch Destill. von Citronensäure mit 8 Th. absolutem Alkohols bis der Siedepunkt 190° erreicht, Fällen des Rückstands mit Wasser und Schütteln des Gefällten mit Ammoniak, oder nach Malaguti durch Destillation eines Gemenges von 9 Citronensäure, 11 Alkohol von 0,814 und 5 Schwefelsäure bis zu $\frac{1}{4}$ und gleiche Behandlung des Rückstands erhalten. — Gelblich, fast geruchlos, schwerer als Wasser, bei 283° kochend, sich aber gleichzeitig (zum Theil schon eher) zersetzend, in Wasser wenig löslich und darin allmälig zerfallend; durch Chlor und Brom nicht merklich zersetzbar, mit Jod ohne Zersetzung verbindbar, in den stärkern Säuren in der Kälte unverändert löslich, in der Hitze aber zersetzbar. Besteht nach Malaguti aus 51,0 C, 7,3 H, 41,7 O oder 39 Aether und 61 Citronensäure = Ae O + $C_4 H_4 O_4$.

9) Brenzcitronsaurer Aether (brenzcitronensaures Aethyloxyd, *aether pyrocitricus*), von Malaguti wie der Brenzweinäther dargestellt, dem er auch in seinen Eigenschaften völlig ähnlich ist, nur dass er erst bei 225° kocht und von den Salzen der alkalischen Erden gefällt wird, was jener nicht thut. Besteht aus: 58,4 C, 7,7 H, 33,9 O = Ae O + $C_6 H_4 O_3$.

10) Aepfelsaurer Aether ist von Thenard dargestellt und kommt, so viel bekannt ist, in allen Eigenschaften mit dem Citronenäther überein.

11) Bernsteinsaurer Aether (Bernsteinäther, bernsteinsaures Aethyloxyd, *aether succinicus*) wurde von Felix d'Arcet ganz so dargestellt, wie der Brenzweinäther nach Malaguti; er wird durch Schütteln mit Wasser, Erhitzen bis zu constantem Siedepunkte und Rectification über Bleioxyd gereinigt. Er ist farblos, klar, von angenehmem Geruch, brennend säuerlichem Geschmack, kocht bei 214°, ist schwerer als Wasser. Durch Chlor wird er zersetzt unter Bildung von Salz-, Bernsteinsäure und einem gelblichen, zähen, mit Ammoniak verbindbarem Körper; mit Aetzammoniakflüssigkeit giebt er einen Körper, der wahrscheinlich dem Aetheroxamid analog ist. Das spec. Gew. seines Dampfes ist 6,22 (Rechnung 6,06); er besteht aus 55,7 C, 8,5 H, 35,8 O = Ae O + $C_4 H_4 O_3$.

[12) Benzoësaurer Aether (Benzoëäther, benzoësaures Aethyloxyd, *aether benzoicus*) wird erhalten wie Brenzwein- und Bernsteinäther, er destillirt bei 209° über, wenn er über Bleiglätte rectificirt wird. Er bildet sich auch durch Vermischung von 1 At. Chlorbenzoyl mit 2 At. absolutem Alkohol; dabei wird Erhitzung und gleichzeitige Bildung von Salzsäure beobachtet — keine andern Nebenprodukte. Farblos, dickflüssig, von schwachem, aber eigenthümlichem Geruch, stechendem Geschmack, schwerer als Wasser,

unzersetzt destillirbar, mit Flamme brennbar, in Wasser kaum, in Alkohol leicht löslich. Besteht nach Liebig und Woehler aus 72,5 C, 6,7 H, 20,8 O oder 24,6 Aether, 75,4 Benzoësäure = Ae O + $C_{14} H_{10} O_3$. Das spec. Gew. des Dampfes fand Dumas = 5,40, die Rechnung fordert 5,24.

13) Zimmtsaurer Aether (Zimmläther, Cinnamyläther (?), zimmtsaures Aethyloxyd) wurde von Herzog wie der vorige dargestellt; er wurde durch weinsteinsaures Kali von der freien Säure befreit, umdestillirt und über Chlorcalcium rectificirt. Er ist farblos, sehr schwer (1,13) von süsslich zimmtartigem Geruche, an der Luft unveränderlich; bei 210° kocht er und verhält sich sonst wie der vorige. Besteht aus 75,1 C, 6,9 H, 18,0 O = Ae O + $C_{18} H_{16} O_3$.

14) Baldriansaurer Aether (Baldrianäther, baldriansaures Aethyloxyd) wird nach Henry *) erhalten, wenn man 4 Th. baldriansaures Natron mit 2 Th. Schwefelsäure und 5 Th. Alkohol destillirt. Die obere Schicht des erhaltenen Destillats wird durch Schütteln mit Kali gereinigt und über kohlensaures Kali rectificirt. — Farblos, von durchdringendem Geruche, spec. Gew. = 0,84, nach Grote und Otto = 0,89 bei 13°. Besteht nach Grote und Otto aus 28,5 Aether und 71,5 Baldriansäure = Ae O + $C_{10} H_{18} O_3$.

15) Chinasaurer Aether soll nach Henry und Plisson fest sein, ist aber nicht näher untersucht.

16) Stearinsaurer Aether (talg- oder stearinsaures Aethyloxyd), von Lassaigne durch Kochen von 1 Stearinsäure mit 4 Alkohol von 90 p. C. und 4 conc. Schwefelsäure dargestellt, und durch Schütteln mit Wasser gereinigt; fest, wachsähnlich, geschmacklos, von schwachem Geruch, leichter als Wasser, schmelzbar bei 27°, bei 165° kochend und fast ganz ohne Veränderung destillirbar. Aus Alkohol ist er in Nadeln krystallisirbar, durch Wasser wird er nicht zersetzt, aber durch Alkalien. Enthält 87,7 p. C. Stearinsäure, ist also = 2 Ae O + $\overline{St}$, wie die andern neutralen stearinsaur. Salze.

17) Margarinsaurer Aether und die beiden Folgenden hat Laurent eben so, aber mit Hülfe der Salzsäure dargestellt. Jener bildet vierseitige, in der Handwärme schmelzende, unverändert sublimirbare Nadeln. Wird durch wässerige Alkalilösungen nicht zersetzt, wie die beiden Folgenden.

18) Oelsaurer Aether ist farblos, flüssig, viel leichter als Wasser (0,871), wird an der Luft nicht dick.]

19) Elaidinsaurer Aether ist gelblich, ölig, geruchlos, von einem spec. Gew. = 0,868, in Wasser nicht, in Alkohol schwer, in Aether leicht löslich. Besteht aus 77,2 C, 12,4 H, 10,4 O = $C_{72} H_{76} O_4$ oder Ae O + $\overline{El}$, nach Laurent's Formel der Elaidinsäure.

---

*) Nicht Fremy, wie man irrthümlich hie und da findet.
Anm. des Uebers.

20) Oenanthsaurer Aether (Oenanthäther, önanthsaures Aethyloxyd) ist der Hauptbestandtheil des Weinfuselöls, seine Bereitung daraus wird daher später erwähnt werden. Man kann ihn aber auch durch Schmelzen von 5 Th. ätherschwefelsauren Kali mit 1 Th. Oenanthsäurehydrat bei 150° und Reinigen der erhaltenen öligen Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron erhalten. Er ist farblos, dünn, von starkem Weingeruch und scharfem Geschmack; spec. Gew. 0,86, Kochpunkt 225—230°. Löst sich nicht in Wasser, aber in Aether und Alkohol, wird nicht von kohlensauren Alkalien und Ammoniak, aber von ätzenden fixen Alkalien zersetzt. Chlorgas zerstört nach Malaguti nicht nur den Aether, sondern auch die Säure und giebt damit ein Produkt, welches von Kali in Chlorkalium, essigsaures Kali und einen Körper $C_{14} H_{22} Cl_4 O_2$ (Chlorönanthsäure) zerlegt wird. Besteht nach Liebig und Pelouze aus 72,5 C, 11,9 H, 15,6 O = AeO + $C_{14} H_{26} O_3$.

21) Korksaurer Aether (korksaures Aethyloxyd) erhielt Laurent durch Destill. von 2 Th. Korksäure, 1 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Alkohol; der Aether bleibt zurück, wird mit Wasser und Kalilauge gewaschen und durch Chlorcalcium entwässert. — Farblos, flüssig, von schwachem Geruch und ranzigem Geschmack, kaum schwerer, als Wasser, bei 260° unverändert destillirbar, in Wasser unlöslich, nicht zersetzbar durch wässerige, wohl aber durch alkoholische Kalilauge; conc. Schwefel- und Salpetersäure zerstören nur das Aethyloxyd. Chlor erzeugt damit in der Wärme unter Salzsäureentwickelung einen chlorhaltigen Körper (Chlorkorksäureäther?), der noch nicht näher untersucht ist. Besteht aus 63,0 C, 9,8 H, 27,2 O = $C_{12} H_{22} O_4$ oder AeO + $C_8 H_{13} O_3$.

22) Kamphersaurer Aether (kamphersaures Aethyloxyd), von Malaguti durch Destillation der Aetherkampfersäure erhalten, und durch Auflösen in absolutem Alkohol, Krystallisirenlassen der freien Kampfersäure, Fällen der Flüssigkeit mit Wasser, Kochen des Gefällten mit Kalilauge und Undestilliren gereinigt. Dickes, gelbliches Oel von äusserst unangenehmem Geruche, bitterem Geschmacke, schwerer als Wasser, bei 285—287° ziemlich unzersetzt destillirbar, mit Flamme brennbar; wird durch Ammoniak, Salpeter- und Salzsäure gar nicht, durch Schwefelsäure in der Wärme, durch Kali nur bei längerem Kochen zersetzt. Chlor bildet damit unter Entwicklung von Salz- und Essigsäure einen neuen neutralen, nicht flüchtigen Körper. — Besteht aus 65,9 C, 9,4 H, 24,7 O = AeO + $C_{10} H_{14} O_3$.

23) Naphthalinsaurer Aether (dekatetrylsaures Aethyloxyd, Berzelius) ist von Laurent durch Kochen von Naphthalinsäure mit Alkohol und Salzsäure und Fällen der Flüssigkeit mit Wasser als schwere ölige Flüssigkeit erhalten worden.

24) Schleimsaurer Aether (schleimsaures Aethyloxyd). Malaguti löste 1 Th. Schleimsäure in 4 Th. Schwefelsäure bei gelinder Hitze

auf, mischte die erkaltete schwarzrothe Lösung mit 4 Th. Alkohol von 0,814 und liess stehen. Es bildet sich eine krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. — Vierseitige, abgestumpfte, farb- und geruchlose, wenig schmeckende Prismen, bei 158° schmelzbar, bei 135° wieder erstarrend; nicht flüchtig, sondern bei 170° in Alkohol, Wasser, Kohlen-, Essig-, Brenzschleimsäure u. s. w. zersetzbar, spec. Gewicht 1,17. Aus kochendem Wasser, worin sich der Aether ziemlich gut löst, schiesst er in rhombischen Prismen an, deren spec. Gew. 1,32, deren Schmelzpunkt auch 158°, aber der Erstarrungspunkt 122° ist. Diese letztern Krystalle sind daher wahrscheinlich schleimsaurer und die aus Alkohol erhaltenen paraschleimsaurer Aether. Der schleimsaure Aether löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol, gar nicht in Aether, wird von Alkalien leicht zersetzt; Chlor macht ihn in kaltem Alkohol leicht löslich, ohne ihn scheinbar, selbst im Schmelzen, anzugreifen. Besteht aus 45,6 C, 6,8 H, 47,6 O = $C_{10} H_{12} O_8$ oder $Ae O + C_6 H_6 O_7$.

25) Brenzschleimsaurer Aether (brenzschleimsaures Aethyloxyd) wird nach Malaguti dargestellt wie Brenzschleimäther, nur dass man zuletzt destillirt, so lange das Destillat noch ungefärbt erscheint und den Aether nicht aus dem Rückstande, sondern aus dem Destillate durch Wasser fällt. Der ölige Aether erstarrt schnell zu Blättern, die man mit Wasser wäscht und mehrmals umdestillirt. — Farblose, 4—6seitige Blätter, fettig anzufühlen, von eigenthümlichem Geruch, kühlendstechendem Geschmack, bedeutend schwerer als Wasser (1,297), bei 34° schmelzbar, bei 208—210° unverändert destillirbar, entzündlich, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich, durch Alkalien und conc. Säuren zersetzbar. Besteht aus 60,3 C, 5,8 H, 33,9 O = $C_{14} H_{16} O_6$ oder $Ae O + C_{10} H_6 O_3$. — Trocknes Chlorgas wirkt ganz eigenthümlich auf diesen Aether. Es wird, bei gehöriger Abkühlung und Abwesenheit von Wasser ohne alle Salzsäureentwickelung absorbirt und ein gelbes Oel gebildet, welches man durch einen Strom trockner Luft von Chlorüberschuss befreit. Es ist dann farblos, von schwachem Geruch, lange anhaltendem bitterm Geschmack, neutral, nicht flüchtig, in der Hitze unter Salzsäurebildung zersetzbar, von einem spec. Gew. = 1,498. Es zieht an der Luft Wasser an, wird milchig und zersetzt sich damit; Alkohol und Aether lösen es auf. Warme concentrirte Kalilauge scheidet daraus ein weisses Coagulum aus, welches sich durch Kochen mit Wasser unter Alkoholentwickelung wieder löst; die Flüssigkeit enthält dann Chlorkalium und ist roth gefärbt. Ammoniakhaltiger absoluter Alkohol löst die Substanz auf und zerlegt sie ohne Gasentwicklung unter Bildung von Salmiak, Cyanammonium und Kohle. Der Körper besteht aus 30,1 C, 2,8 H, 17,3 O, 49,8 Cl = $C_{14} H_{16} O_6 Cl_8$. Malaguti sieht ihn als $Ae O + C_{10} H_6 O_3 Cl_8$ d. h. als Verbindung von Aether mit einer hypothetischen Chlorbrenz-

schleimsäure (*acide chloropyromuxique*) an. Diess ist jedoch noch nicht hinlänglich erwiesen. Man kann eben so gut $AeO + C_6H_6O_5 + C_4Cl_6$ d. h. brenztraubensaurer Aether + Kohlenstoffchlorid annehmen, was die Zersetzungsweisen auch erklärt *).

26) Cyanursaurer Aether (Cyanäther, zweifach cyanursaures Aethyloxyd), von Wöhler und Liebig durch Destillation von wasserfreier Cyanursäure und Auftragen des Destillats in absoluten Alkohol dargestellt. Dabei zerlegt sich die gebildete wasserhaltige Cyansäure wieder in cyanursaures Aethyloxyd und Cyanursäurehydrat, welche sich verbinden. Als Nebenprodukt entsteht etwas Harnstoff. Man kann auch die Dämpfe destillirter Cyanursäure direct von wasserfreiem Aether absorbiren lassen und die Lösung mit etwas Alkohol vermischen. — Die Verbindung ist ein weisses Pulver, welches aus Alkohol und Aether auch in farblosen, perlmutterglänzenden Prismen krystallisirt. Geruch- und geschmacklos, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether gut löslich, nicht von saurer Reaction; leicht schmelzbar, in der Hitze zum Theil unverändert sublimirbar, zum Theil in Alkohol und Cyanursäure zerfallend. Alkalien zersetzen die Verbindung in cyanursaures Salz und Alkohol, worin sich diese Verbindung sehr den neutralen Aethyloxydverbindungen nähert. Die Nichtverbindbarkeit mit Alkalien macht es unwahrscheinlich, dass dieser Körper wirklich als Aethercyanursäure zu betrachten sei $= AeO + 2C_2H_2N_2O_2 + Aq$. Die procentische Zusammensetzung ist nach Liebig und Wöhler 35,5 C, 6,0 H, 20,6 N, 37,9 O $= C_8H_{16}N_4O_4$.

4) Verbindungen des Aethers mit Alkalien.

[Nach den übereinstimmenden Versuchen von Liebig und Loewig löst sich Kalium unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoffgas in absolutem Alkohol auf und aus dem Alkohol krystallisirt dann eine weisse, blättrige Verbindung, welche bei 60—80° mechanisch anhängenden Alkohol entweichen lässt und dann locker, pulverig, geruchlos, ätzend, leicht schmelzbar, in der Hitze (erst über 80°) zersetzbar erscheint, durch Erwärmung mit Wasser Alkohol und Kalihydrat und durch Destillation mit Phosphorsäure Essigsäure liefert. Wird bei der Bildung dieses Aetherkali das Gefäss

*) Wenn man nach Aime eine Lösung von Cyanquecksilber in absolutem Alkohol mit Chlorgas behandelt, erhält man eine schwere, durch Wasser fällbare, bei 50° kochende, mit rother Flamme brennbare, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, welche sich von selbst unter Bildung einer in Wasser löslichen krystallinischen Substanz zersetzt. Sie soll $= 2AeO + CyCl_2$ sein; Aime nennt sie Chlorcyanäther.
Anm. des Uebers.

nicht abgekühlt, oder lässt man die Verbindung zu lange in der Wärme mit Alkohol in Berührung, so bilden sich weitere Produkte — Aldehydharz, Essigsäure u. s. f., ganz ähnlich, wie wenn man Kalihydrat direct mit Aether oder Alkohol mischt und längere Zeit stehen lässt. — Eben so wird ein Aethernatron erhalten. — GUERIN-VARRY beobachtete ebenfalls Wasserstoffentwicklung bei Auflösung des Kaliums in Weingeist, aber er erwärmte bis 100°. Beim Erkalten erhielt er ebenfalls krystallinische Ausscheidungen, die er für kryst. Kalihydrat ansah. Durch Sättigung des Kalis mit Kohlensäure, Destillation und Behandlung des Destillats mit Chlorcalcium erhielt er 2 verschiedene Flüssigkeiten, welche nicht mit Aether übereinkamen, aber auch nicht kohlensaurer Aether sind. Die minder flüchtige war von brennendem Geschmack und eigenthümlichem Geruch, mit Wasser und Alkohol mischbar. Die flüchtigere war sehr leicht (0,799), farblos, von durchdringendem Geruch, nicht sehr scharfem Geschmack, brennbar, bei 90° kochend, bei — 20° noch nicht erstarrend. Die Analysen führten zu der Formel $C_{11} H_{34} O_6$. — Auf der Bildung von Aetherkali beruhen mehrere Erscheinungen bei Reinigung des Aetzkalis durch Alkohol, nämlich die Entwickelung von Alkohol und brennbarem Gase beim Abdampfen, die Bildung von Essigsäure und kohlensaurem Kali und Ausscheidung von Kohle. Der Alkoholverlust, welchen man zuweilen bei Entwässerung des Alkohols durch wasserfreie Kalkerde erleidet, beruht ebenfalls auf Bildung einer Verbindung, welche sich bei 130° nicht zersetzt, aber bei Erwärmung mit Wasser Alkohol ausgiebt.]

5) Verbindungen des Aetherradikals mit Salzbildern.

[Die hier abzuhandelnden Verbindungen sind dem Aether coordinirt, d. h. sie enthalten statt des Sauerstoffs im Aether einen Salzbilder; ist also der Aether Aethyloxyd, so haben wir hier Aethylchlorür u. s. f. Im wasserhaltigen Zustande oder in Auflösung lassen sich diese Körper als Verbindungen des Aethers mit Wasserstoffsäuren ansehen; nach der Ansicht von DUMAS sind sie Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit Aetherin. Mehrere dieser Körper (z. B. Aethylcyanür, Aethylsulfid) verbinden sich mit der entsprechenden Wasserstoffsäure zu Körpern, welche den schwefelwasserstoffsauren Schwefelmetallen analog sind. — Im Allgemeinen bilden sich diese Verbindungen durch Behandlung von Alkohol oder Aether mit Wasserstoffsäuren, durch Behandlung der Aetherarten mit Chlor-, Schwefelmetallen u. s. w. Directe Einwirkung der Salzbilder auf Aether bewirkt wegen zu energischer Einwirkung die Bildung solcher Verbindungen gar nicht, oder nur im Gemenge mit vielen Nebenprodukten. Das Letztere gilt auch von der Behandlung des Alkohols mit Salzbildern.

1) Chloräthyl (leichter Salzäther, Chlorwasserstoffäther, Aethylchlorür, *aether muriaticus*, *éther hydrochlorique*, *hydrochlorate d'éthérene*, *muriatic ether*, *chloride of ethyl*). Ueber die Bildung dieses Körpers im Allgemeinen gilt das oben Gesagte. Man kann hiernach sehr verschiedene Darstellungsweisen befolgen, bei welchen allen sorgfältige Abkühlung der Vorlage durch Kältemischungen die Hauptsache ist. Beigemengten Alkohol und Wasser kann man in einer interponirten Woulfschen Flasche mit Wasser condensiren. Boullay sättigt ganz einfach absoluten Alkohol mit trocknem Salzsäuregas und destillirt. Andere nehmen flüssige Salzsäure, oder destilliren Schwefelsäure mit Alkohol und Kochsalz, oder endlich stark negative Metallchloride mit Alkohol. Durch Rectification über etwas Kali ist das Chloräthyl von freier Säure zu befreien. — Es ist farblos, von knoblauchartigem Geruch und scharfem Geschmack, kocht schon bei + 12°, ist daher im Sommer nur durch stete künstliche Abkühlung flüssig zu erhalten. Das spec. Gew. wird sehr verschieden angegeben; Gehlen fand es 0,805 bis 0,845. Das spec. Gew. des Dampfes ist 2,219. Das Chloräthyl ist mit grüner Flamme brennbar; in glühenden Röhren zerfällt es in gleiche Vol. ölbild. Gas und Salzsäuregas. Es ist neutral, löslich in 2 Th. Wasser und in allen Verhältnissen von Alkohol. Ein Gemenge von Chlorgas und Chloräthylgas verpufft im Sonnenlicht; lässt man Chlor erst im Dunkeln auf Chloräthyl wirken und bringt dann ans Licht, so bildet sich nach Laurent Salzsäure und $C_2 Cl_6$. Schwefelsäure zerstört das Chloräthyl gänzlich. Salpetersäure zersetzt es in Salzsäure, Chlor und etwas Salpeteräther. Alkalien wirken langsam zersetzend unter Bildung von Alkohol und Chlormetall. Kalium zerlegt nach Loewig das Chloräthyl indem sich Chlorkalium und Aethylkalium bildet, dabei entwickelt sich, wenn die Masse durch Aether etwas verdünnt gehalten wird, kein Gas. Destillirt man den Aether ab, so erhält man eine Salzmasse, aus welcher Wasser Chlorkalium auflöst, während es das Aethylkalium unter Wasserstoffentwicklung in Aethyl und Kali zerlegt *). Das Chloräthyl ist nicht direct analysirt, aber aus seinen Zersetzungen geht hervor, dass es $= C_4 H_{10} Cl_2$ sein müsse, und dass 1 Vol. Aethyl und 1 Vol. Chlor 2 Vol. Chloräthyl bilden, womit auch das spec. Gewicht des Dampfes übereinstimmt.

---

*) Von den hier bemerkten Verbindungen ist nur so viel bekannt, dass das Aethylkalium fest, die Haut ätzend, in der Hitze sehr zersetzbar ist. Das Aethyl, welches Loewig für das isolirte Radikal des Aethers hält — obgleich hier vielleicht dasselbe gilt, wie vom isolirten Benzoyl —, ist eine leichte, flüchtige, seifenartig riechende, schwach schmeckende Flüssigkeit, welche Papier wie ätherische Oele vorübergehend befleckt. Anm. des Uebers.

2) **Bromäthyl** (Bromwasserstoffäther, Aethylbromür, *Aether hydrobromicus* u. s. w.) wurde von Serullas erhalten, indem er 40 Th. Alkohol von 0,84 und 1 Th. Phosphor in eine Retorte brachte, allmählig 7—8 Th. Brom zusetzte und destillirte. Der Phosphor dient nur um die Bildung von Bromwasserstoff zu vermitteln, indem sich zugleich phosphorige Säure bildet. Es wird wie die vorige Verbindung gereinigt, ist schwerer als Wasser, wird von Wasser nicht zersetzt, kommt sonst mit dem Chloräthyl überein.

3) **Jodäthyl** (Jodwasserstoffäther u. s. w.) kann wie Bromäthyl, oder durch Destillation von 1 Th. Alkohol mit 2½ Th. Jodphosphor, oder durch Destill. von Jodwasserstoffsäure mit Alkohol erhalten werden. Farblos, sehr schwer (1,92), erst bei 64,8° kochend; der Dampf hat ein spec. Gew. = 5,47. Jodäthyl lässt sich nicht entzünden, in glühenden Röhren setzt es Kohle und eine eigenthümliche, jodhaltige, schmelzbare, wachsähnliche Masse ab; an der Luft wird es roth. Kalium wirkt nicht darauf, Chlor, Salpetersäure und Alkalien nur wenig. In Wasser löst es sich wenig, in Alkohol leicht.

4) **Cyanäthyl** (Cyanwasserstoffäther u. s. w.). Destillirt man nach Pelouze ein Gemenge von Cyankalium und ätherschwefelsaurem Kali, so erhält man ein farbloses, flüssiges, stark nach Knoblauch riechendes, brennbares, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliches, sehr giftig wirkendes Destillat, welches bei 82° kocht und ein spec. Gew. = 0,787 hat. Es wird von salpetersaurem Silber nicht gefällt. Mit Quecksilberoxyd soll es Cyanquecksilber, Cyanwasserstoff und Alkohol geben. Wahrscheinlich darum hält Loewig den Körper für eine Verbindung des eigentlichen Cyanäthyls mit Cyanwasserstoff = $Ae\,Cy_2 + Cy_2H_2$. Pelouze giebt jedoch keine andere Formel als $Ae\,Cy_2$ (gleiche Vol. ölbildendes Gas und Blausäure oder Aethyl und Cyan), womit auch das von ihm = 1,93 gefundene spec. Gew. des Dampfes stimmt. — Wenn man Oxaläther und Chloräthyl mit Cyankalium behandelt, scheint sich ebenfalls Cyanäthyl zu bilden. — Gregory erhielt durch Fällung der alkoholischen Auflösungen von ätherschwefelsaurem Kalk und ätherschwefelsaurem Kali mit Cyaneisenkalium jedesmal 2 Verbindungen, eine niederfallende (aber in Wasser lösliche) und eine aufgelöst bleibende. Beide scheinen Cyanäthyl zu enthalten, jene in Verbindung mit Cyancalcium, Cyaneisen und Cyankalium, diese in Verbindung mit Kali, Schwefelsäure und Aether.

5) **Schwefeläthyl** (Schwefelwasserstoffäther, Hydrothionäther u. s. w.) wurde schon von Dobereiner durch Destillation eines mit Salzsäure versetzten Alkohols mit Schwefelkalium erhalten. Auch Chloräthyl liefert bei Vermischung mit alkoholischer Lösung von Schwefelkalium, Chlorkalium und Schwefeläthyl. Nach Loewig ist es wahrscheinlich, dass es mehrere Verbindungen des Schwefels mit Aethyl gebe. Wenn man ätherschwefelsaures Kali, oder noch besser Oxaläther mit Schwefelkalium destillirt, so erhält

man allemal ein Schwefeläthyl, dessen Schwefelung sich nach der des Schwefelkaliums richtet. So giebt z. B. das durch Reduction von schwefelsaurem Kali mit Wasserstoff dargestellte Schwefelkalium wahrscheinlich einfach Schwefeläthyl; durch Vermischung weingeistiger Lösungen von Oxaläther und 5fach Schwefelkalium erhält man einen in Wasser unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen, süss schmeckenden, unter Entwicklung schwefliger Säure verbrennenden Niederschlag, wahrscheinlich 5fach Schwefeläthyl. Am genauesten untersucht hat Loewig das zweifach Schwefeläthyl, welches 52,2 p. C. Schwefel enthält und = $Ae S_2$ ist. Es wurde erhalten durch Destillation von Oxaläther mit dem Schwefelkalium, welches durch Reduction einfach schwefelsauren Kalis mittels Kohle dargestellt war. Durch Kali gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet ist es farblos, leichter als Wasser, von süssem Geschmack, unerträglichem Asa foedita-Geruch, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, mit blauer Flamme brennbar, an der Luft unveränderlich. Von Alkalien wird es langsam, von Quecksilberoxyd gar nicht zersetzt, von alkoholischer Bleizuckerlösung gelb gefällt. Zeise erhielt etwas andere Resultate. Er destillirte ätherschwefelsaures Kali mit wässerigen Lösungen von 3fach und 5fach Schwefelkalium, im letztern Falle wurde *stets* Schwefel abgeschieden, im erstern nicht. Vermischt man ätherschwefelsaures Weinöl mit einer alkoholischen Lösung von 3fach Schwefelkalium, so setzt sich allmählig ätherschwefelsaures Kali ab; es muss daher andererseits dreifach Schwefeläthyl entstanden sein. Wasser fällte auch aus der Flüssigkeit ein gelbliches Oel von Zwiebelgeruch, welches schwerer als Wasser, in Wasser nicht, aber in Alkohol löslich, für sich nicht destillirbar ist. Die alkoholische Lösung dieses sogenannten Thialöls wird von Aetzkali nicht zersetzt; aber in wässeriger Kalilauge löst sich das Oel und in der Lösung bildet sich an der Luft unterschwefligsaures Kali. — Durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kali mit zweifach Schwefelbaryum erhielt Zeise nur ein Gemenge von Mercaptan und dreifach Schwefeläthyl (Thialöl).]

6) Schwefelwasserstoff — Schwefeläthyl (Aethylschwefelwasserstoffsäure, Aethyl-Sulfhydrat, Mercaptan). Diese interessante Verbindung wurde von Zeise zuerst durch Destillation von Schwefelwasserstoff — Schwefelbaryum (oder — Schwefelkalium) mit ätherschwefelsaurem Kali dargestellt. Jener hielt sie anfänglich für die Verbindung eines Radikals Mercaptum ($C_4 H_{10} S_2$) mit Wasserstoff, da sie sich unter Wasserstoffentwicklung mit Basen verbindet. Es ist aber klar, dass die Formel $Ae S + SH_2$ Alles viel einfacher erklärt. Es tritt dann bei Einwirkung von Basen nur der Schwefelwasserstoff in Wirkung, vertauscht seinen Wasserstoff gegen ein Metall und man hat eine Verbindung von Schwefeläthyl mit einem Schwefelmetall. Vorzüglich Zeise hat bis jetzt das Mercaptan und seine Verbindungen untersucht.

Man kann das Mercaptan auf verschiedene Weisen darstellen; die Methode von Zeise ist die umständlichste; sie beruht auf der Destillation eines Gemenges von ätherschwefelsaurem Kalk mit Baryumsulfhydratlösung. Letztere muss von der Art sein, dass sie auf je 100 Th. des Kalksalzes, 15½ Th. schwefelsauren Baryt geben würde. Das Destillat wird durch Quecksilberoxyd gereinigt. Mit diesem verbindet sich das Mercaptan sehr heftig und unter Erhitzung. Die Masse wird geschmolzen, bis 114° erhitzt, das Flüssige vom Schwefelquecksilber abgegossen, nach dem Erstarren zerrieben, mit Alkohol gewaschen, wieder zerrieben, mit Quarzpulver gemengt und bei + 85° durch Schwefelwasserstoff zersetzt. — Liebig übersättigt eine Kalilauge von 1,28 (auch Barytwasser) mit Wasserstoffsulfid und destillirt sie bei stark abgekühlter Vorlage im Wasserbade mit einem gleichen Vol. einer Lösung von ätherschwefelsaurem Kali von gleichem spec. Gew. Ist bei dieser Bereitungsart doppelt Schwefelkalium oder Schwefelbaryum gegenwärtig, so entsteht Thialöl als Nebenprodukt. — Woehler sättigt das zur Aetherbereitung dienende Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure mit Kali, filtrirt, setzt Kali in Ueberschuss zu, sättigt mit Schwefelwasserstoff und destillirt. Das Mercaptan wird am besten über seiner eignen Quecksilberverbindung rectificirt.

Das Mercaptan ist farblos, flüssig, von zwiebelartigem Geruch und Geschmack, einem spec. Gew. = 0,842 bei 15°. Es ist mit blauer Flamme brennbar, kocht nach Zeise bei 62°, nach Liebig bei 36° und verdunstet schon in raschem Luftwechsel so stark, dass es halbfest wird. Durch Erkältung auf — 22° erstarrt es nicht. Der Dampf hat nach Bunsen ein spec. Gew. = 2,11. Mercaptan ist neutral, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, löst Schwefel und Phosphor unverändert auf. Alkalien wirken nicht darauf, überhaupt nur diejenigen Basen, welche von Wasserstofsulfid in Schwefelmetalle verwandelt werden. Die Salze dieser Basen fällen auch die Mercaptanlösung. Am heftigsten verbindet sich Quecksilberoxyd damit. Kalium und Natrium geben damit unter Wasserstoffentwickelung eine Verbindung. Diese Verbindungen (von Zeise früher *Mercaptide* genannt), deren Constitution oben angeführt worden ist, sind im Allgemeinen farblos, oder gelb, meist in Weingeist, aber nur wenn das Metall alkalisch ist, in Wasser löslich, in der Wärme schmelzbar und, zum Theil unter Entwickelung von Mercaptan zersetzbar, leicht entzündlich. Erhitzt man die Lösung der Kaliumverbindung über einen gewissen Punkt, so fällt sie Bleisalze nicht mehr gelb, sondern weiss und Quecksilberchlorid ziegelroth. — Das Mercaptan besteht nach Zeise aus 39,26 C, 9,63 H, 51,11 S = $C_4H_{10}S + SH_2$; ist also ganz das Analogon des Alkohols; da es sich trotzdem ganz anders verhält, hält diess Berzelius für einen neuen Beweis seiner Ansicht, dass

Alkohol nicht Aetherhydrat sei, sondern nur diesem (welches noch nicht isolirt sei) isomerisch *).

[7) Selenäthyl (Selenwasserstoffäther u. s. w.) hat Löwig in einer dem Schwefeläthyl ganz ähnlichen Form erhalten, indem er ätherschwefelsaures Kali mit dem aus selenigsaurem Kali durch Kohle reducirten Selenkalium destillirte.]

Capitel IV.

Produkte tiefer eingreifender Wirkung wasserentziehender Substanzen auf Alkohol und Aether.

[Es ist bereits erwähnt worden, dass Schwefelsäure, wenn sie bei zu grosser Hitze und in zu grosser Menge auf Alkohol und Aether einwirkt, nicht blos Aether, sondern auch ölbildendes Gas erzeugt, ein Umstand, der zu der Annahme, dass Aether ein Hydrat des letztern sei, Veranlassung gegeben hat. Dabei wird auch die Schwefelsäure selbst mehr oder weniger zersetzt. Je nachdem nun die Wirkung der Schwefelsäure blos durch Erhöhung der Temperatur verstärkt, oder zugleich dadurch verändert wird, dass man die Concurrenz des Wassers ausschliesst, erhält man verschiedene Reihen von Produkten. Erhitzt man ein Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure, ganz von der Art, wie es zur Aetherbereitung dienen kann, über 150°, so wird die gebildete Aetherschwefelsäure wieder zersetzt und zunächst unter Entwicklung von schwefliger Säure Aetherol und Aetherin, zum Theil in Verbindung mit Aetherschwefelsäure (als schweres Weinöl) bleibend gebildet; bei steigender Temperatur erscheinen daneben unter fortschreitender Zersetzung das süsse Weinöl und ölbildendes Gas, welches letztere bei 200° fast das alleinige Produkt bildet. In der Flüssigkeit findet sich bei 170° eine Säure, welche der Aetherschwefelsäure sehr ähnlich ist. Uebrigens färbt sich die Säure bei höheren Temperaturen schwarz, was von einem durch

*) Wenn man Schwefelcyankalium mit Schwefelsäure und Alkohol destillirt, und das Destillat mit Wasser vermischt, scheidet sich ein nach Asa foedita riechender, süsslich schmeckender, bei 66 — 72° kochender Aether ab, welcher durch Schütteln mit Wasser von Aethyloxyd gereinigt wird. Alkalien wirken nicht darauf, Kalium aber bedeckt sich darin mit einer gelben Rinde. Man hielt die Verbindung für Schwefelcyanäther, aber Liebig hat sie stickstofffrei gefunden, sie mag daher wohl ein Gemenge von Schwefeläthyl und Mercaptan sein.

Anm. des Uebers.

Wasser in schwarzen Flocken fällbaren Körper, wahrscheinlich Huminsäure, herrührt. Wir haben hier zwei parallellaufende Reihen von Produkten, von denen die eine sich einfach durch fortschreitenden Wasserverlust auf katalytischem Wege, die andere aber nur durch Entziehung von Wasserstoff durch Oxydation auf Kosten der Schwefelsäure erklären lässt. Einerseits nämlich Alkohol $C_4 H_{12} O_2$, Aether $C_4 H_{10} O$, Aetherol oder ölbildendes Gas $C_4 H_8$. Andererseits Aetherol $C_4 H_8$, süsses Weinöl $C_4 H_6$, Huminsäure $C_4 H_4 O$. Die Entwicklung schwefliger Säure beginnt daher auch erst, wenn bereits Aetherol in der Flüssigkeit anwesend ist. Anders gestaltet sich die Sache bei Abwesenheit alles Wassers; wasserfreie Schwefelsäuredämpfe in wasserfreiem Alkohol oder Aether geleitet, bilden keineswegs Aetherschwefelsäure (wenigstens nur in geringer Menge) damit, sondern eine oder mehrere Säuren, in denen nicht mehr Schwefelsäure, sondern meist Unterschwefelsäure, auch der Aether, wenn auch den Stoffverhältnissen nach, aber nicht als solcher, d. h. wieder als Alkohol abscheidbar, vorhanden ist — Aethionsäure und Isäthionsäure. Es ist in diesem Falle wahrscheinlich, dass der Alkohol oder Aether sogleich in Wasser und Aetherin zerlegt werde, dass sich das Aetherin oder ölbildende Gas direct mit der Schwefelsäure zu der von Regnault isolirt dargestellten Verbindung vereinige, welche aber durch das anwesende Wasser sogleich in Isäthionsäure verwandelt wird. — Man sieht, dass in diesem ganzen Abschnitte das ölbildende Gas oder ein demselben isomerischer Körper eine grosse Rolle spielt. Dieser Körper tritt, wenn er auch nicht mit Dumas als Radikal des Aethers betrachtet werden soll, in der That nach Berzelius in mehrern Verbindungen, die das ölbildende Gas zum Theil eingeht, als Radikal auf. Als solches wird er daher Aetherin (Dumas) oder consequenter Elayl (Berzelius) genannt. Die bekannten Elaylverbindungen werden den Schluss dieses Abschnittes bilden.

1) Aetherschwefelsaures Aetherol (schweres Weinöl) erscheint überall, wo Aetherschwefelsäure stark erhitzt wird, also auch bei trockner Destillation der ätherschwefelsauren Salze, namentlich bei Ueberschuss von Basis, z. B. des basischen Bleisalzes. Zusatz von Kalk (nach Liebig, um die schweflige Säure zu absorbiren) verminderte in Marchand's Versuchen die Ausbeute. Uebrigens bildet sich diese Verbindung schon in sehr geringer Menge durch blosse Vermischung von Alkohol und Schwefelsäure. Marchand glaubt nicht, dass sie erst bei Erhitzung dieses Gemenges entstehe oder sich vermehre, da man die andern Produkte dieser Erhitzung, schweflige Säure, ölbildendes Gas, Kohlensäure, Alkohol und Aether durch glühende Röhren leiten könne, ohne dass sich schweres Weinöl bildet. Es ist indessen bekannt, dass sich Weinöl durch Destillation eines Gemenges von 2½ Schwefelsäure und 1 Alkohol von 0,833 in Verbindung mit Aether und schwefliger Säure erhalten lässt. Auch bei Vermischung von Aether

mit wasserfreier Schwefelsäure entsteht Weinöl neben der Aethionsäure. Jedenfalls ist die Verbindung durch Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen im *Vacuo* über Schwefelsäure zu reinigen. SERULLAS hat dabei eine smaragdgrüne Färbung beobachtet, welche durch Absorption von Luft wieder verschwinden soll. — Das schwere Weinöl ist dickflüssig, grünlich oder farblos, von durchdringend-aromatischem Geruch und pfeffermünzähnlichem Geschmack, einem spec. Gewicht = 1,133, bei ziemlich hoher Temperatur unzersetzt destillirbar. Das ätherschwefelsaure Aetherol ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; durch längere Berührung oder Kochen mit Wasser zerfällt es in Aetherschwefelsäure und ein leichtes, oben aufschwimmendes Oel; auch durch Kali wird letzteres in Freiheit gesetzt; Kalium wirkt in der Hitze gänzlich zersetzend. — Nach übereinstimmenden Analysen von SERULLAS, LIEBIG und MARCHAND besteht dieser Körper aus 54,9 SO_3, 33,5 C, 6,2 H, 5,4 O = 2 SO_3 + O_8 H_{18} O oder Ae O + 2 SO_3 + C_4 H_9.

2) Süsses Weinöl (Aetherol, Aetherin, Aetheron). Unter diesem Namen versteht man mehrere Substanzen. Zunächst den ölartigen Körper, welcher sich bei Zersetzung des vorigen durch Wasser abscheidet. Derselbe theilt sich bald in einen festen und einen flüssigen Antheil; welche man beide durch künstliche Erkältung und Filtration scheiden kann. Jener — Aetherin genannt — bildet lange, farblose, geschmacklose, nur in der Wärme riechende, bei 100° schmelzende, bei 260° sublimirende Prismen von einem spec. Gew. = 0,98; dieser — Aetherol genannt — hat ein spec. Gew. = 0,92, ist gelblich, ölartig, von eigenthümlichem Geruch, wird bei — 35° fest, kocht bei 280°. — Nach den neuerdings durch MARCHAND vollkommen bestätigten Analysen LIEBIG's bestehen beide aus 85,8 C, 14,2 H = C_4 H_9. — Es ist bereits erwähnt worden, dass MASSON durch Behandlung von Alkohol mit Chlorzink ebenfalls zuletzt ein Weinöl erhielt. Auch dieses bestand aus zwei Theilen, von denen jedoch der eine viel flüchtiger ist als der andere. Beide sind flüssig und können durch vorsichtige Destillation geschieden werden. Der flüchtigere Antheil ist farblos, von Pfeffermünzgeruch, unter 100° ohne Rückstand flüchtig, leichter als Wasser, in diesem nicht auflöslich, auf Schwefelsäure ohne Wirkung, bei — 25° noch nicht erstarrend; der weniger flüchtige (von MASSON fälschlich *huile fixe* genannt) Antheil ist gelblich, geruchlos, befleckt Papier, verflüchtigt sich bei der Temperatur des kochenden Rüböls, ist leichter als Wasser, darin nicht auflöslich, und färbt Schwefelsäure dunkelroth bis schwarz, ohne sich scheinbar zu verändern. MASSON fand in dem flüchtigern Oele 84,5 C, 15,5 H, in dem weniger flüchtigen 87,5 C, 12,5 H, jenes also = C_4 H_9, dieses = C_4 H_7, was zusammen 2 C_4 H_8 macht. Diese Resultate weichen also auf eine merkwürdige Weise von den obigen ab. — MARCHAND erhielt durch Destillation

ätherschwefelsaurer Salze mit Kalkzusatz neben Alkohol und ätherschwefelsaurem Aetherol auch eine leichte, wasserhelle, bei 300° kochende, dem Sauerkohl ähnlich riechende, entzündliche, durch Kalium zersetzbare, mit Wasser, Alkohol und Aether leicht mischbare Flüssigkeit, die er Aetheron nennt, aber wegen zu geringer Ausbeute nicht untersucht hat. — Wenn man den nach der frühern Weise gewonnenen Aether mit Kalk destillirt, oder wenn man das aus Alkohol und Schwefelsäure bereitete ölbildende Gas durch sehr kalte Röhren leitet, setzt sich ein mit Aether gemengtes Weinöl ab, welches wie Aetherol riecht, ein spec. Gew. von 0,914 hat, unverändert flüchtig ist, sich an der Luft verharzt, von Wasser nicht, besser von Alkohol und Aether, mit schwarzer Färbung, aber ohne Veränderung, von Schwefelsäure gelöst, von Aetzkali entfärbt, von Chlor verharzt, von Salpetersäure unter Entzündung zersetzt wird. Dieses Oel ist höchst wahrscheinlich ein Gemenge. Dumas und Liebig fanden beide darin 88,5 C, 11,5 H = $C_2 H_3$.

3) Althionsäure (*acide althionique*). Wenn man nach Regnault ein Gemenge von Schwefelsäure und Aether bis zu Erscheinung von ölbildendem Gase erhitzt, die Rückstände in Wasser löst, mit Kalk sättigt, filtrirt, den Kalk durch Oxalsäure fällt, wieder filtrirt, die Flüssigkeit mit Baryt sättigt, den Barytüberschuss durch Kohlensäure entfernt und nun abdampft und im *Vacuo* eintrocknet, so erhält man ein schwierig in feinen Prismen krystallisirbares Barytsalz, welches im *Vacuo* 2 At. Krystallwasser abgiebt und dann wie isäthionsaurer Baryt (s. unten) zusammengesetzt erscheint. Es ist leichter löslich als ätherschwefelsaurer Baryt, zersetzt sich aber bei Erhitzung der concentrirten Lösung eben so, wie dieser. Das Kalksalz krystallisirt gar nicht, das Kupfersalz anders, als ätherschwefelsaures Kupferoxyd.

4) Oelbildendes Gas (Kohlenwasserstoff in Maximo, Aetherin gas, Elaylgas; *hydrogène bicarburé, éthérène; deutocarbohydrogen*). Von diesem Gase, welches in der folgenden Abtheilung wieder als Produkt der trocknen Destillation öfters vorkommen wird, auch aus den Lehrbüchern der anorganischen Chemie hinreichend bekannt ist, kann hier nur insofern die Rede sein, als es einerseits als letztes Zersetzungsprodukt des Alkohols auf katalytischem Wege, andererseits vielleicht als Radikal weiterer Verbindungen auftritt. Man erhält es am reichlichsten, wenn man 1 Theil absoluten Alkohol mit 4 Theilen Schwefelsäure siedet und das entwickelte Gas erst durch Schwefelsäure, dann durch Kalilauge leitet, um Alkohol, Aether und schweflige Säure zu entfernen. Es besteht bekanntlich aus C und H im Verhältniss 1:2, in seinen Verbindungen, welche es z. B. direct mit Schwefelsäure, Chlor, Brom und Jod einzugehen scheint, tritt es als $C_2 H_4$ auf und

heisst dann Elayl, oder nach Dumas als $C_4 H_8$ und heisst dann Aetherin (*Ethérène*). Seine hier zu betrachtenden Verbindungen sind folgende:

a) Schwefelsaures Elayl (Aetherinschwefelsäure, saurer schwefels. Kohlenwasserstoff); wenn man nach Regnault in einer trocknen gebognen Röhre die Dämpfe wasserfreier Schwefelsäure mit ganz trocknem ölbildendem Gase zusammenbringt, so entsteht unter Wärmeentwicklung eine weisse, krystallinische, bei 80° schmelzende Verbindung, welche sich mit Wasser in Isäthionsäure verwandelt. Ihre wässerige Lösung giebt daher mit Basen isäthionsaure Salze.

b) Chlorelayl (Elaylchlorür, Chloräther, Chloräther, Chlorkohlenwasserstoff, Oel des ölbildenden Gases, holländische Flüssigkeit, *huile des chimistes hollandais; oil of the dutch chemists*, Regnault's chlorwasserstoffsaures Chloraldehyden). Es ist schon lange, und zuerst durch einige holländische Chemiker, bekannt, dass gleiche Volumina reines ölbildendes Gas und Chlorgas sich verbinden. Wäre das ölbildende Gas absolut rein, so würde auch nur Chloräther in entstehen, da aber diese Bedingung äusserst schwierig zu erfüllen ist, entstehen meist durch Einwirkung des Chlors auf die begleitenden Aetherdämpfe oder die schweflige Säure mannichfache Nebenprodukte. Unter diesen sind die merkwürdigsten das bei Gegenwart von Aetherdämpfen entstehende Chloräther ol d'Arcet's *) und die bei Anwesenheit von schwefliger Säure sich bildende Chlorschwefelsäure von Regnault **). Man muss also das aus Alkohol und Schwefelsäure entwickelte Gas sorgfältig durch Schwefelsäure und Kalihydrat reinigen. Es bleibt dann in der Regel nur etwas Kohlenoxydgas unabsorbirt, welches bei völliger Trockenheit Chlorkohlenoxyd, bei Anwesenheit von Feuchtigkeit Kohlensäure und

*) Destillirt man nach d'Arcet das rohe Chlorelayl, bis bei 85° nichts mehr übergeht, erhitzt dann den Rückstand, bis er constant bei 180° kocht und sammelt das nun Uebergehende, so erhält man eine farblose, mit grüner Flamme brennbare Flüssigkeit, welche durch Wasser, Alkalien und Schwefelsäure unter Abscheidung von Chlorelayl zersetzt wird. Sie enthält 34,5 C, 5,4 H, 10,8 O, 49,3 Cl = $C_4 H_8 O Cl_2$; was Berzelius $C_4 H_4 O + C_2 H_4 Cl_2$ d. h. Chlorelayl-Elayloxyd interpretirt; es kann aber auch als Aethyloxyd angesehen werden, in dem 2 At. H durch Cl ersetzt sind. Anm. d. Uebers.

**) Bei Anwendung eines an schwefliger Säure reichen Elaylgases ist dem Chloräther in eine von demselben nicht zu trennende Flüssigkeit beigemengt, deren Zusammensetzung aber = $S O_2 Cl_2$ sein muss, da sie mit Wasser in Schwefelsäure und Salzsäure zerfällt; eben so mit Kali. Auch von Alkohol und Aether wird diese Säure zersetzt. Ueber Kalk und Baryt kann sie unverändert destillirt werden; mit trocknem Ammoniakgas giebt sie aber ein Gemenge von Salmiak und einer Substanz

Salzsäure als Nebenprodukte giebt, welche daher nie ganz fehlen *). Durch Waschen mit Wasser von Salzsäure, durch Schütteln mit Kali, Destilliren mit Wasser und Rectificiren mit Schwefelsäure von Chlor befreit, erscheint der Chloräther farblos, von eigenthümlichem Geruche, süsslichem Geschmacke, einem spec. Gew. = 1,247. Er kocht für sich bei 82°,4, das spec. Gew. seines Dampfes ist 3,45. Er ist unverändert flüchtig, mit gewöhnlicher Flamme brennbar, zerfällt in glühenden Röhren in Salzsäure, Kohlenwasserstoff, Wasserstoff und Kohle. Wasser und wässerige Alkalien wirken nicht ein; Ammoniakgas und Chlorelayigas zersetzen sich zu Salmiak, Stickstoff und einem brennbaren Gase; Kalium giebt unter Wasserstoffentwicklung Chlorkalium nach Liebig; nach Dumas zerfällt er dabei nur in seine Bestandtheile. Das Chlorätherin besteht nach Dumas, Regnault und Liebig aus 24,6 C, 4,1 H, 71,3 Cl = $C H_2 Cl$; nach Berzelius Ansicht $C_2 H_4 + Cl_2$, nach Dumas $C_4 H_8 + Cl_4$. Regnault hält es dagegen für eine Verbindung von $C_4 H_6 Cl_2$ (Chloraldehyden, oder Chloracetyl nach Berzelius) mit $H_2 Cl_2$, wobei er sich auf folgende Thatsachen stützt. Alkoholische Kalilösung giebt mit dem Chlorelayl Chlorkalium (Wasser) und eine neue Chlorverbindung, welche 2 Atome Wasserstoff weniger enthält, als Chlorätherin; sie kommt im folgenden Capitel als Chloracetyl vor. Chlorgas wird davon absorbirt, und wirkt auf eine eigenthümliche Art zersetzend. Durch angemessene Leitung des Processes kann man nämlich Schritt vor Schritt je 2 Atome H des Radikals durch 2 Atome Chlor ersetzen, bis man am Ende auf den festen Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_6$ kommt, welcher auch von Mitscherlich als Endprodukt dieser Einwirkung angegeben wird. Dabei entwickelt sich natürlich Salzsäure. Die beiden Zwischenstufen sind flüssig, dem Chlorätherin ähnlich, schwerer als Wasser und erleiden durch alkoholische Kalilösung ebenfalls eine Zersetzung in Chlorkalium und eine eigenthümliche Flüssigkeit. Sie sind nach genauen Analysen von Regnault = $C_4 H_4 Cl_4 + H_2 Cl_4$ und $C_4 H_2 Cl_6 + H_2 Cl_2$. Die erste dieser beiden Flüssigkeiten wird auch erhalten, wenn man die Dämpfe des oben erwähnten Chloracetyls von Antimonchlorid absorbiren lässt und dann destillirt. Sie ist schwerer als Wasser, kocht bei 115° und enthält 16,3 C, 2,3 H, 79,4 Cl. Durch alkoholische Kalilösung wird daraus eine bei 35 — 40° kochende, nach Knoblauch riechende, ebenfalls schwere Flüssigkeit erhalten,

---

$H_4 N_2 S O_2$, welche mit Wasser schwefelsauren Ammoniak liefert, also Sulfamid genannt wird. Anm. d. Uebers.

*) Indessen enthält das rohe Chlorätherin meist noch andere, wohl noch nicht durchgängig benannte Produkte, welche zum Theil Abweichungen in den Angaben über das Verhalten des Chlorätherins erklärlich machen. Anm. d. Uebers.

welche 24,9 C, 2,3 H, 74,8 Cl enthält = $C_4 H_2 Cl_6$. Diese auch von Laurent beschriebene Verbindung nennt Berzelius Formylsuperchlorür, er würde also wahrscheinlich den daraus durch Kali abgeschiedenen Stoff Formylchlorür nennen; B. hält nämlich diese Körper für Verbindungen eines Radikals $C_2 H_2$, Formyl, welches auch der Ameisensäure zu Grunde liegt. — Mehrere Metallchloride, z. B. Antimonchlorid und chromsaures Chromchlorid absorbiren das Elaylgas sehr heftig, was auf Bildung einer Verbindung von Chloroelayl mit dem Chlormetalle zu beruhen scheint. — Ueber die Einwirkung des Schwefelkaliums auf Chloräther in s weiter unten Schwefelayl.

c) Bromelayl (Bromätherin, Bromäther, Bromkohlenwasserstoff, bromwasserstoffsaures Bromätherin u. s. w.) bildet sich, wenn man ölbildendes Gas von Brom absorbiren lässt; das Produkt wird von den Nebenprodukten, über die wahrscheinlich dasselbe gilt, wie oben, durch Destillation über Schwefelsäure und Aetzkali gereinigt. — Es ist farblos, dünnflüssig, von einem spec. Gewicht = 2,164, ätherischem Geruch, süssem Geschmack; kocht bei 129°, erstarrt bei — 12 — 15° in kampherähnlichen Krystallen. Verhält sich chemisch ganz wie die Chlorverbindung, mit der es auch gleiche Zusammensetzung hat. Namentlich ist von Regnault bereits die Verbindung $C_4 H_2 Br_4 + H_2 Br$ (Acetylsuperbromid von Berzelius) durch Behandlung des Bromacetyls mit Brom im Sonnenlicht dargestellt und früher für Bromelayl gehalten worden.

d) Jodelayl (Jodätherin, Jodäther u. s. w.) wurde schon von Faraday durch Zusammenbringen von Jod und ölbildendem Gase im Sonnenlichte dargestellt. Regnault lässt letzteres von ersterem bei 50 — 60° absorbiren. Es sublimiren sich gelbe, farblos werdende Nadeln, und man erhält endlich ein gelbes oder weisses Pulver, welches nach Entfernung des Jodüberschusses durch Kalilauge reines Jodelayl darstellt. Dasselbe ist bei 78° schmelzbar, nur in Kohlenwasserstoffgas ohne Zersetzung sublimirbar, an der Luft allmählig unter Gelbfärbung zersetzbar, schwer entzündlich, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich; riecht durchdringend, schmeckt süss. Chlor und Brom scheiden Jod ab, bilden Chlor- und Bromelayl und Chlor- und Bromjod. Uebrigens verhält sich das Jodelayl wie die vorigen.

e) Schwefelätherin. Vermischt man weingeistige Lösungen von Chloroelayl und zweifach Schwefelkalium, so scheidet sich nach Löwig allmählig ein weisses Pulver ab, welches durch Wasser von Chlorkalium befreit werden kann. Es ist von eigenthümlich süsslichem Geruch, in Wasser und Weingeist unlöslich, auch in der Wärme dadurch nicht veränderlich, über 100° schmelzbar, nicht destillirbar, mit blauer Flamme unter Entwicklung schwefliger Säure brennbar. Es besteht aus 26,1 C, 4,7 H, 69,2 S = C_4

$H_8 S_4$, ist also vierfach Schwefeläther in. — Bei Anwendung rohen Chloräthers zu Darstellung dieses Körpers enthält die Mutterlauge noch einen andern Körper, welcher bei Destillation mit dem Weingeiste übergeht, und aus dem Destillate durch Wasser gefällt wird. Er ist hraungelb, sehr leicht schmelzbar und entzündlich. Er besteht aus 26,2 C, 5,6 H, 68,1 S $= C_8 H_{10} S_4$, was sich als vierfach Schwefeläthyl, oder auch als schwefelwasserstoffsaures dreifach Schwefelätherin interpretiren lässt. Das oben als dreifach Schwefeläthyl erwähnte Thiaöl (Schwefelöl, Lauhöl) lässt eine ähnliche Betrachtungsart zu. — Vierfach Schwefelätherin wird durch Kalihydrat selbst im Kochen nicht zersetzt, dagegen wird es von rauchender Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstoff und salpetriger Säure lebhaft angegriffen und in freie Schwefelsäure und eine eigenthümliche neue Säure, welche Löwig Halbschwefelätherinschwefelsäure nennt, umgeändert. Dieselbe Verbindung bildet sich ruhiger durch Anwendung verdünnter Salpetersäure und wird dann in der Flüssigkeit aufgelöst; durch Abdampfen und mehrmaliges Wiederauflösen entfernt man die Salpetersäure, sättigt dann durch kohlensauren Baryt, filtrirt den schwefelsauren Baryt ab, lässt das neue Barytsalz krystallisiren und zersetzt es vorsichtig durch Schwefelsäure. Die neue Säure bildet schöne weisse Krystalle, ist stark sauer, in Wasser löslich und darin auch im Kochen nicht zersetzbar. Auch das Barytsalz krystallisirt gut, ist in Wasser leicht löslich, verpufft nicht auf glühenden Kohlen, giebt durch Schmelzen mit Aetzkali schwefelsauren Baryt und schwefelsaures Kali, zersetzt sich bei trockner Destillation. Seine Lösung wird von keinem andern Salze gefällt. Es enthält 41,0 Baryt, 7,3 C, 1,7 H, 29,5 O, 20,5 S $= Ba O + C_2 H_6 O_7 S_2\frac{1}{2}$. Löwig erklärt diess durch $Ba O, SO_3 + C_2 H_4 S\frac{1}{2}, SO_3$, worin $C_2 H_4 S\frac{1}{2}$ ein hypothetisches Halbschwefelethyl darstellt.

5) Aethionsäure und Isäthionsäure (Aetherunterschwefelsäure Liebig, Aethylsuperoxyd-Unterschwefelsäure Berzelius). Magnus bemerkte zuerst, dass, wenn man in künstlich abgekühlten wasserfreien Alkohol die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure leitet, allmählig eine ölige Flüssigkeit entsteht, welche neben wasserhaltiger Schwefelsäure ($SO_3 + 3$ Aq) eine neue Säure enthält, deren Barytsalz nicht krystallisirt und in trockner Form in Alkohol unlöslich ist und in der Hitze kein Weinöl liefert. In der Siedhitze geht diese Aethionsäure in eine andere, aber isomerische, Säure über, welche weniger veränderlich ist. Diese letztere — Isäthionsäure von Magnus — ist daher auch mehr untersucht worden und Liebig hat sogar zu zeigen gesucht, dass der äthionsaure Baryt von Magnus nur ein Gemenge von ätherschwefelsaurem und isäthionsaurem Baryt gewesen sei, in welchem nur der erstere durch Kochen zersetzt werde, woran jedoch darum noch gezweifelt werden muss, weil Magnus ausdrücklich Unkrystallisirbarkeit

und Unlöslichkeit in Alkohol als Characteres seines äthionsauren Baryts angiebt. Das Folgende gilt also nur von der Isäthionsäure, wie sie nach Liebig — so wie auch durch Vermischung der oben erwähnten Elaylschwefelsäure mit Wasser — erhalten wird. — Liebig sättigt wasserfreien Aether bei 0° mit wasserfreier Schwefelsäure, verdünnt die syrupsdicke Masse mit Aether und dann mit Wasser, entfernt die abgeschiedene Auflösung von Weinöl in Aether, kocht dann so lange, bis weder schweflige Säure noch Alkohol mehr entwickelt werden, sättigt mit kohlensaurem Baryt, filtrirt, dampft ab, bis eine Salzhaut erscheint, welche man abnimmt, setzt ein gleiches Vol. Alkohol zu, filtrirt das ausgefällte Salz *) ab und dampft nun die Flüssigkeit zur Krystallisation ein. Das Barytsalz wird dann durch Schwefelsäure zersetzt. — Die freie Säure lässt sich nicht über Syrupsdicke concentriren, ist sehr sauer, treibt die Essigsäure aus ihren Salzen, selbst Salzsäure aus dem Kochsalze, ohne Aethylverbindung als Produkte zu liefern, lässt sich in Verbindung mit starken Basen bis 300° erhitzen, ohne dass selbst bei Ueberschuss der Basis eine Spur von Alkohol oder Aether ausgetrieben würde. Die durch Schmelzen der Säure mit Kalihydrat ohne Schwärzung, aber unter Entwicklung von Wasserstoffgas erhaltene Masse, in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, entwickelt viel schweflige Säure. Die nach Liebig dargestellte Säure zersetzt sich wohl bei starker Erhitzung für sich, aber nicht durch Kochen mit Wasser; letzteres thut die aus Elaylschwefelsäure durch Wasser entstandene Säure — welche daher vielleicht Aethionsäure ist. — Die isäthionsauren Salze sind leicht löslich, krystallisirbar, ziemlich unveränderlich in der Hitze, und, abgesehen von dem veränderlichen Krystallwassergehalte, den ätherschwefelsauren Salzen isomerisch. Ihre Verschiedenheit von letzteren wird also, gestützt auf die Erscheinung beim Schmelzen mit Kalihydrat und auf die Unabscheidbarkeit von Aether, durch Liebig so erklärt, dass sie weder Aether, noch Schwefelsäure, sondern Elayloxyd, Unterschwefelsäure und Wasser enthalten $= C_4 H_8 O + S_2 O_5 + Ba O + Aq$. Die Säure würde dann sehr leicht durch Wasseraufnahme aus der Elaylschwefelsäure entstehen, in welcher vielleicht sogar schon Unterschwefelsäure anzunehmen ist. Dagegen bemerkt jedoch Berzelius, dass

*) Dieses Salz ist das Barytsalz einer ganz neuen Säure. Es krystallisirt aus Wasser in glänzenden vierseitigen Blättchen, ist in wässerigem Weingeist unlöslich, zersetzt sich über 100° in Wasser, schweflige Säure, Schwefel, schwefelsauren Baryt und Kohle, fällt Metallsalze nicht, giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat keine Masse, welche mit Säuren schweflige Säure entwickelt. Liebig fand darin 18,3 SO_3, 44,0 Ba O, 3,5 C, 1,7 H, 32,3 O $= Ba O, SO_3 + C H_4 O, SO_3$.

Anm. des Uebers.

die isäthionsauren Salze selbst bei 350° kein Wasser abgeben, also nicht wohl solches fertig erhalten können; die Isäthionsäure ist daher vielleicht $C_4 H_{10} O_2 + S_2 O_5$ d. h. eine Verbindung eines Aethylsuperoxyds mit Unterschwefelsäure. Regnault zweifelt überhaupt, dass Unterschwefelsäure anzunehmen sei, da sich diese erst bei der hohen Zersetzungstemperatur der Isäthionsäure durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die organische Substanz gebildet haben kann.]

Capitel V.

Oxydationsprodukte des Alkohols und Aethers — Acetylverbindungen.

[Die Einwirkung oxydirender Potenzen auf Alkohol und Aether erzeugt Produkte von im Ganzen sehr grosser Verwandtschaft. Die Hauptwirkung liegt nämlich darin, dass das Radikal durch Oxydation Wasserstoff verliert, wodurch zuvörderst ein Radikal $C_4 H_6$ (Acetyl), weiterhin, aber nur in den energischeren Fällen der Einwirkung, $C_4 H_4$ ($2 C_2 H_2$, Formyl), entstehen kann. Das neue Radikal tritt aber natürlich nicht isolirt auf, sondern in vielfachen Verbindungen mit Sauerstoff und Wasser; so bestehen denn die hier zu erwähnenden Produkte hauptsächlich aus den Oxyden und Hydraten des Acetyls — deren Endpunkt wasserhaltige Essigsäure ist, während vom Formyl in einzelnen Fällen nur das Endprodukt — wasserhaltige Ameisensäure — auftritt. Essigsäure und Ameisensäure verbinden sich aber oft gleich mit einem Theile Aether und so sind die durch Gährung, Oxydation mittels Platinschwarz, Verbrennung im Glühlämpchen, Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure u. s. w. aus Alkohol und Aether entstehenden Produkte in der Regel so vielfach gemengt, dass bei aller Einfachheit und Uebereinstimmung der Constitution die Entwirrung nicht leicht war, und man noch heute über einige Punkte, z. B. über die eigentliche Constitution des sauren Produkts der Aetherverbrennung im Glühlämpchen noch nicht ganz einig ist. — Wir werden jetzt die Hauptverbindungen des Acetyls, so weit sie noch nicht zur Sprache gekommen sind, beschreiben. Es ist im Allgemeinen nur so viel zu erinnern, dass das Hauptverdienst um Aufstellung dieser Verbindungsreihe Liebig gebührt, und ferner, dass man sich das Vorkommen des Acetyls, eben so wenig, als des vorhergehenden Elayls und des nachfolgenden Formyls und ihrer Verbindungen auf die hier zu erwähnenden Fälle beschränkt denken muss, da Verbindungen dieser so einfachen Radikale sich unter vielerlei Umständen bilden. Alle Fälle gehören jedoch der Zerstörung vegetabilischer Stoffe an und werden namentlich im Abschnitte von der trocknen Destillation ihre Berücksichtigung finden.

1) Aldehyd (Acetyloxydhydrat; Hydrat der unteracetyligen Säure; Sauerstoffäther; *aldehyde*). Dieser Körper, welcher zu dem hypothetischen Acetyl (*aldehydène* Regnault's) in demselben Verhältnisse steht, wie Alkohol zu Aethyl, bildet sich jedenfalls allemal zuerst bei Einwirkung oxydirender Stoffe auf Alkohol, von dem er sich nur durch ein *minus* von 4 Atomen H unterscheidet. Ausser den erwähnten Fällen entsteht er daher auch, wenn verdünnte Salpetersäure, Chlor und Brom auf Weingeist einwirken. Er verwandelt sich durch einfache Oxydation in Essigsäure, daher bei blosser Concurrenz von Alkohol und Sauerstoff zuletzt nur wasserhaltige Essigsäure entsteht; Aldehydbildung muss aber vorausgehen. Aldehyd entsteht aber auch bei Zersetzung des Aethers in glühendes Böhren, bei trockner Destillation des Holzes u. s. w. Aldehyd ist dem Essigäther isomerisch, hat aber nur das halbe Atomgewicht des letztern; dieser letztere entsteht daher wohl nicht gleichzeitig mit dem Aldehyd, sondern erst durch Einwirkung von Essigsäure auf den Aether. Auch das Acetal, welches als basisch essigsaurer Aether betrachtet werden kann, ist gewiss nur secundär. Die Ameisensäure bildet sich ebenfalls durch weitere Zersetzung des Aldehyds, wobei vielleicht, wegen der gleichzeitigen Bildung von Kohlensäure, am besten angenommen wird, dass 1 Atom Aldehyd mit 8 Atomen Sauerstoff in 1 Atom Ameisensäure und 2 Atomen Kohlensäure zerfällt.

Aldehyd ist zwar jedenfalls neben Acetal in dem von Döbereiner entdeckten Sauerstoffäther vorhanden, doch ist er von Liebig zuerst isolirt und als eigenthümlich nachgewiesen worden. Zu seiner Darstellung destillirt man 4 Theile Alkohol von 80 p. C., 6 Theile Schwefelsäure, 4 Theile Wasser und 6 Theile Braunstein, bei stark abgekühlter Vorlage, bis das Destillat sauer zu werden beginnt. Von dem Destillate, welches circa 6 Th. beträgt, zieht man im Wasserbade über einem gleichen Gewicht Chlorcalcium die Hälfte ab und vom Produkte auf gleiche Art wieder die Hälfte. Das letzte Destillat wird mit Aether verdünnt und mit trockenem Ammoniakgas unter Abkühlung gesättigt. Es setzt sich eine krystallinische Verbindung ab, welche man abscheidet, mit Aether wäscht, in wenig Wasser löst und bei erkälteter Vorlage mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Der Aldehyd geht unter gelindem Aufbrausen über. Er wird mehrmals über Chlorcalcium, zuletzt bei nicht über 30° rectificirt.

Klare, farblose, sehr erstickend riechende, bei 21,8° kochende Flüssigkeit; spec. Gew. 0,79, in Gasform 1,532. Leicht entzündlich. Ausserordentlich mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether; neutral; an der Luft, besonders aber im Contact mit Platinschwarz in concentrirte Essigsäure übergehend; eben so durch Salpetersäure unter Entwicklung von salpetriger Säure. Schwefelsäure wird schwarz und dick damit; Chlor und Brom geben unter Entwicklung von Wasserstoffsäuren wahrscheinlich dieselben Produkte, wie

mit Alkohol. Mit Silberoxyd giebt er unter Reduction von metallischem Silber aldehydsaures — und bei Uebermaass von Silberoxyd essigsaures — Silberoxyd. Vielleicht bildet sich auch knallsaures Silberoxyd. Aetzkali zersetzt Aldehyd unter Abscheidung von Aldehydharz; Ammoniakgas wird aber absorbirt und giebt damit eine krystallinische Verbindung. Kalium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, aber in der Wärme bildet sich unter Wasserstoffentwicklung ein Kalisalz. Sowohl das Letztere, als die Ammoniakverbindung geben bei Destillation mit wasserhaltigen Säuren Aldehyd. Der Aldehyd für sich besteht aus 54,7 C, 9,0 H, 36,3 O = $C_4 H_8 O_2$ (Essigäther = $C_8 H_{16} O_4$).

Das Aldehydammoniak (unteressigsaures Ammoniak), welches nicht blos durch Sättigung des Aldehyds mit Ammoniak (gasförmigem oder flüssigem), sondern auch durch Behandlung wasserfreien Salpeteräthers mit trocknem Ammoniakgas erhalten wird, wurde schon von Dobereiner aus seinem Sauerstoffäther erhalten, da es auch aus Acetal und Essigsäure gut krystallisirt. Es bildet farblose, glänzende, durchsichtige, harte, spitze Rhomboeder von terpentinartigem Geruche, welche bei 70—80° schmelzen und bei 100° überdestilliren. Es wird an der Luft unter theilweiser Zersetzung gelb, löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol und Aether. Das Salz ist = $C_4 H_6 O_2 + N_2 H_4 O$ od. $C_4 H_6 O$ (unteressetylige Säure, Acetyloxyd) + $N_2 H_6$ + Aq. Salpeters. Silber giebt mit conc. Aldehydammoniaklösung einen weissen Niederschlag, welcher Aldehyd, Ammoniak, Salpetersäure und Silberoxyd — nach Liebig in der Form $AgO, N_2 O_5 + N_2 H_6, C_4 H_6 O, H_2 O + AgO, 2 C_4 H_6 O + 2 Aq$ — enthält. Der Aldehyd verändert sich zuweilen auch in verschlossenen Gefässen, scheidet sich in eine acetalähnliche Flüssigkeit und feine, geruchlose, bei 100° nicht schmelzbare, unzersetzt sublimirbare Nadeln. — Fehling hat in strenger Kälte die Bildung von Krystallen im Aldehyd beobachtet. Dieselben waren zum Theil schon bei + 2° schmelzbar, kochten bei 94°, rochen aldehydähnlich, schmeckten brennend, färbten sich mit Aetzkali nicht, absorbirten Ammoniakgas nicht, gaben mit salpetersaurem Silber keinen Metallspiegel. Andere Krystalle waren hart, bei 120° ohne zu schmelzen sublimirbar. Beide hatten die Zusammensetzung des Aldehyds; doch war das spec. Gewicht des Dampfes der flüchtigeren Krystalle 3 mal grösser, als das des Aldehyddampfes. Ueber die Zusammensetzung des Aldehyds lassen sich ganz ähnliche Betrachtungen anstellen, wie über die Constitution des Alkohols.

2) Acetal (Sauerstoffäther, basisch essigsaures Aethyloxyd); dieser bereits von Dobereiner, und zwar zuerst in Verbindung mit Aldehyd, Essig- und Ameisenäther durch Destillation von Alkohol mit Schwefelsäure und Braunstein erhaltene Körper, wird weit leichter erhalten, wenn man, nach Dobereiner's neuester Methode absoluten Alkohol in ein flaches Gefäss,

darüber in flachen Uhrschalen Platinschwarz und über Alles eine nicht luftdicht verschlossene tubulirte Glasglocke bringt. Die Produkte der sehr allmähligen Oxydation des Alkohols fliessen an der Glocke zurück in den Alkohol, welcher jedoch erst nach mehrern Wochen bemerkenswerthe Menge von Aldehyd, Essigsäure und Acetal enthält. Man sättigt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk, destillirt, entwässert das Destillat durch Chlorcalcium und destillirt abermals, wobei man nur das von 75° an Uebergehende auffängt. — Farblose, dünne Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, bei 75° kochend, leichter als Wasser, löslich in 6 — Th. Wasser und allen Verhältnissen Aether und Alkohol. Durch Platinschwarz wird es in Essigsäure übergeführt; mit Kalihydrat an die Luft gestellt absorbirt es Sauerstoff und verwandelt sich in Aldehydharz. — Es besteht aus 59,7 C, 11,6 H, 28,7 O $= C_{16} H_{36} O_6$; was sich durch 3 Ae O + $C_4 H_6 O_3$ erklären lässt.

3) **Aldehydharz** wird der harzartige Körper genannt, welcher sich durch Einwirkung von Kali auf Alkohol, Aether und aldehydhaltige Flüssigkeiten, so wie auf Acetal bildet. Es löst sich in dem Kali auf und wird daraus durch Säuren in braunen Flocken gefällt. Das Kali nimmt dabei (ausser Essig- und Ameisensäure, die sich unter gewissen Umständen bilden) auch eine Säure auf, welche Silbersalze ohne Aufbrausen reducirt. Das Aldehydharz, durch Wasser gefällt, enthält 65,7 C, 7,1 H, 27,2 O; durch Säuren gefällt und mittels Weingeist gereinigt 73,3 C, 7,8 H, 18,9 O. — Bei Verbrennung des Salpeteräthers im Glühlämpchen wird ebenfalls ein gelbes harziges Nebenprodukt erhalten, welches jedoch in Wasser löslich ist, sauer reagirt, nach Ammoniak riecht, Silber-, Quecksilber- und Platinsalze in der Wärme reducirt.

4) **Aldehydsäure** (Lampensäure, Aethersäure, acetylige Säure). Wenn man auf die oben erwähnte Art Aldehyd mit Silberoxyd behandelt und das Produkt (die Auflösung) genau durch Salzsäure, oder durch Baryt zersetzt, erhält man entweder eine freie Säure oder ein Barytsalz derselben. Diese Säure ist nicht näher untersucht, wird aber von Liebig, der Entstehungsweise nach für eine mittlere Oxydationsstufe des Acetyls $= C_4 H_6 O_2$ + Aq gehalten. Liebig hält diese Säure für identisch mit der sogenannten **Lampen- oder Aethersäure**, d. h. dem sauren Produkte der Verbrennung des Alkohols oder Aethers im Davy'schen Glühlämpchen. Diese Lampensäure ist aber offenbar ein Gemenge, welches also nicht ausschliesslich Aldehydsäure enthält — daher auch Silbersalze, wie Connel beobachtete, nicht ohne alle Gasentwicklung reducirt, welches aber auch nicht, wie Daniell und Connel wollen, ein blosses Gemenge von Essig- und Ameisensäure sein kann, wogegen schon der erstickende Geruch spricht. Sie enthält wahrscheinlich, ausser Wasser, Essig- und Ameisensäure je nach den Umständen verschiedene Mengen von Aldehyd, Aldehydsäure, unzersetztem

Alkohol und Aether. Wie sehr die Constitution dieser Flüssigkeit nach den Umständen variirt, sieht man aus den Versuchen Böttgers, welcher durch Verbrennung in seinem sogenannten Platinasbestlämpchen aus Alkohol ein ganz neutrales, aus Aether ein saures, offenbar Essigsäure und Aldehyd oder Aldehydsäure enthaltendes, aus Salpeteräther (unter gleichzeitiger Bildung des erwähnten harzigen Körpers) ein stark saures, aber kohlensaure Alkalien nicht zersetzendes und Metallsalze nicht reducirendes, aus Essigäther endlich ein weniger penetrant als die vorigen riechendes, aber sich sonst ähnlich verhaltendes Produkt erhielt. Der ganze Gegenstand bedarf noch sehr genauer Versuche.

5) Acetylverbindungen. Aus dem Vorhergegangenen ist klar, dass man in Aldehyd, Aldehyd- und Essigsäure dasselbe Radikal $C_4 H_6$ (Aldehyden, Acetyl, vielleicht durch das früher erwähnte Weinöl von derselben Zusammensetzung in isolirter Gestalt repräsentirt) annehmen und daher diese 3 Körper als Acetyloxyd oder unteracetylige Säure, acetylige Säure und Acetylsäure, allemal im freien Zustande mit Wasser verbunden, ersehen kann. Auf dasselbe Radikal lassen sich nun mehrere Verbindungen beziehen, welche durch Einwirkung der Alkalien auf die oben beschriebenen Elaylverbindungen entstehen. Es erscheint jedoch fast mit Regnault natürlicher*), anzunehmen, dass eigentlich weder das Chlor noch die Schwefelsäure sich mit dem ölbildenden Gase als solchem — welches gar nicht als Radikal fungiren kann — verbinden, sondern dass die Salzbilder demselben einen Theil des Wasserstoffs entziehen und nur mit dem so entstandenen Radikale, welches eben Acetyl ist, eine Verbindung eingehen, die sich wieder mit der gebildeten Salzsäure vereinigt. Wir hätten dann statt Chlorelayl u. s. w. vielmehr chlorwasserstoffsaures Chloracetyl (oder Chloraldehyden nach Regnault) und die Wirkung der Alkalien wäre dann keine andere, als die Salzsäure zu binden und die Acetylverbindung frei zu machen. Gegen diese Ansicht, nämlich überhaupt gegen die Annahme eines Chloracetyls spricht indessen wieder das Verhalten dieses Letztern zu Kalihydrat, welches keineswegs die Bildung von Chlorkalium und Aldehyd bewirkt, wie der Theorie nach geschehen sollte. Die hier zu erwähnenden Verbindungen sind Folgende:

a) Chloracetyl (Acetylchlorid, Chloraldehyden, Chloräther id Löwig's, Chloräthero id Mitscherlich's, *chlorure d'aldehydène*) wird erhalten, wenn man Chlorelayl (s. d.) in Alkohol auflöst und in einer wohlverschlossenen Flasche mit etwas Kalihydrat umschüttelt. Wenn kein Chlorkalium mehr niederfällt, destillirt man bei 30°, wobei die begleitenden Alkoholdämpfe

*) Auch dem in der Einleitung über Radikal Gesagten entsprechender.
Anm. des Uebers.

durch Schwefelsäure absorbirt werden. Das übergehende Gas ist farblos, von Knoblauchgeruch, einem spec. Gew. = 2,106; wird erst bei — 17° flüssig, wird von Wasser wenig, von Alkohol leicht absorbirt, von Kalium in der Hitze unter Bildung von Chlorkalium und einem naphthalinartigen Sublimate zersetzt. Es besteht aus 38,1 C, 4,9 H, 57,0 O = $C_4 H_6 Cl_2$. — Durch Behandlung mit Chlor, oder mit Antimonsuperchlorid wird das Chloracetyl auf die bereits unter Chloralyl dargestellte Weise weiter zersetzt.

b) Bromacetyl (Acetylbromid, Bromaldehyden, Bromätherid, Bromätheroid, *bromure d'aldehydène*). Wie der vorige erhalten, auch von analogen Eigenschaften; spec. Gew. in Gasgestalt 1,52; in Wasser löslich. Besteht aus 22,5 C, 2,9 H, 74,6 Br = $C_4 H_6 Br_2$. — Mit Bromüberschuss giebt es analoge Produkte wie das vorige mit Chlor. Die von Regnault dargestellte Verbindung $C_4 H_6 Br_6$ oder $C_4 H_4 Br_4 + H_2 Br_2$, welche flüssig, schwerer als Wasser ist, über 100° kocht und aus 9,4 C, 1,3 H, 89,3 Br besteht, nennt Berzelius Acetylsuperbromid.

c) Jodacetyl (Synonyme wie oben), eben so erhalten, erst bei 80—90° flüchtig. — Das Acetyl lässt sich weder durch Kalium noch durch heisses Eisen aus diesen Verbindungen isoliren.

6) Aetherplatinsalze. Wenn man nach H. Davy schwefelsaures Platinoxyd mit Alkohol längere Zeit stehen lässt, so setzt sich allmählig ein schwarzes Pulver ab und die Flüssigkeit wird farblos. Der Niederschlag enthält 96 p. C. metallisches Platin, ausserdem aber noch Stickstoff (?), Kohlenstoff und Sauerstoff; er wirkt ähnlich wie Platinschwamm und verglimmt, für sich erhitzt, lebhaft zu metallischem Platin. Die Flüssigkeit enthält Aldehyd, Essigäther, Aetherschwefelsäure. Durch Kochen von Alkohol mit Platinchlorür bildet sich nach Zeise Salzsäure, Aldehyd u. s. w. und ein schwarzer Niederschlag, welcher aus Platin in Verbindung mit Kohlen- und Wasserstoff besteht. Enthält der Alkohol Kali, so besteht der Niederschlag nur aus Platin. Zeise erklärt den mit Platin verbundenen Stoff für Aetheryl, Berzelius für Elayl, Liebig für Acetyl. Derselbe Niederschlag (Aetherplatin, Elaylplatin, Acetylplatin) entsteht auch durch Zersetzung der folgenden Verbindung.

Wenn man nach Zeise reines Platinchlorid in Alkohol löst und destillirt, so erhält man Aldehyd, Essigäther, Salzsäure, das Chlorid wird zu Chlorür reducirt und verbindet sich mit Alkoholbestandtheilen zu einem Körper, der sich sehr leicht wieder in Aldehydharz, Elaylplatin u. s. w. zersetzt. Durch Verdunsten der Flüssigkeit im *Vacuo* neben Schwefelsäure und Kalkhydrat, Behandeln des Rückstandes mit salzsäurehaltigem Wasser und Abdampfen erhält man die Verbindung isolirt. Dieselbe Verbindung, aber noch mit Chlornatrium verbunden, erhält man durch Destillation von Natriumplatinchlorid mit Alkohol ohne grossen Verlust durch Zersetzung. Aus dem Rück-

stande fällt man zuerst durch Ammoniak das unzersetzte Platinchlorid, filtrirt, setzt mehr Ammoniak zu und lässt das Ammoniumdoppelsalz anschiessen. Das von Chlornatrium gereinigte Salz wird in salzsäuerlichem Wasser gelöst, das Chlorammonium so genau als möglich durch Platinchlorid ausgefällt und die filtrirte Flüssigkeit im *Vacuo* und im Dunkeln abgedampft.

Der Rückstand (**Elaylplatinchlorür** Berzelius) ist gummig oder körnig-krystallinisch, gelb, nicht hygroskopisch, zersetzt sich am Lichte unter Schwärzung, giebt in der Hitze Salzsäure, Kohlenstoffplatin und brennbare Gase, löst sich mit gelber Farbe in Wasser und Alkohol, besonders salzsäurehaltigen. Die Lösung entwickelt beim Kochen ölbildendes Gas und lässt Kohlenstoffplatin fallen; durch Salzsäure wird sie stabiler; die alkoholische Lösung giebt beim Verdunsten einen Ueberzug, der sich in Glühhitze zu spiegelndem Platin reducirt. Metallisches Kupfer oder Quecksilber fällen aus der Lösung Aetherplatin. Durch Schütteln mit Magnesiahydrat, oder zum Theil auch mit Kali erhält man einen braungrauen Niederschlag, welcher sich im Dunkeln und im *Vacuo* trocknen lässt und ein Oxyd des Platins in Verbindung mit Aether, Elayl oder Acetyl zu enthalten scheint (**Elaylplatinoxydul** Berzelius). Setzt man zu der Lösung gerade so viel salpetersaures Silber, als noch ein Niederschlag von platinhaltigem Chlorsilber entsteht, so erhält man in der Flüssigkeit eine äusserst zersetzbare Verbindung von Platinchlorür mit der doppelten Menge organischer Substanz, **Bielayl-platinchlorür** nach Berzelius. Vermischt man die Lösung des Salzes mit Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorammonium, so erhält man Doppelsalze dieser Chlorüre mit Platinchlorür zu einem Tripelsalze verbunden mit dem eben angeführten Bielayplatinchlorür. Diese Verbindungen erhält man auch direct durch Destillation von Natriumplatinchlorid u. s. w. mit Alkohol. Sie sind krystallisirbar, ziemlich schwer löslich, in der Hitze zersetzbar, von saurer Reaction, in der Hitze durch Wasserstoffgas zersetzbar. Ammoniak fällt aus diesen Verbindungen ein gelbes, sehr schwerlösliches, im Sonnenlichte sich in Salmiak und Kohlenplatin zersetzendes, mit Kali Ammoniak entwickelndes Pulver, welches Ammoniak statt Chlorammonium enthält.

Die meisten der hier erwähnten Verbindungen sind zuerst von Zeise entdeckt und untersucht worden, der sie **Aetherinplatinsalze** oder **entzündliche Platinsalze** nannte. Die Kaliumdoppelverbindung besteht nach seiner Analyse aus 52,92 Pt, 10,01 Ka, 28,64 Cl, 6,40 C, 1,07 H. Zeise leitet daraus $(KaCl_2 + PtCl_2) + (PtCl_2 + C_4H_8)$ ab. Die einfache Verbindung war also $C_4H_8 + 2\,PtCl_2$ d. h. nach Berzelius **Elaylplatinchlorür**; das in den Doppelverbindungen anwesende **Bielaylplatinchlorür** $= C_4H_8 + PtCl_2$. Liebig billigt diese Annahmen nicht; früher nahm er einen Sauerstoffgehalt an und schrieb $(AeO + PtCl_2) + (PtCl_2 + KaCl_2)$, wonach die einfache Verbindung eine eigentliche **Aetherchlorplatin-**

säure = Ae O + 2 Pt Cl_2 war. Neuerdings nimmt er ein hypothetisches Platinchlorür *) $Pt_2 Cl_2$ und Chloracetyl in der Verbindung an und construirt $C_4 H_6 Cl_2$ + $Pt_2 Cl_2$ + Ka Cl_2. Diese Formel stimmt allerdings sehr gut mit dem analytischen Resultate Zeise's.

Ein diesen Platinverbindungen ganz analoges in schwarzen, glänzenden Rhomboedern, oder dunkelrothen Spiessen krystallisirendes Aetherrhodiumchloridnatrium hat neuerdings Birnbaum durch Kochen von Rhodiumchloridnatrium mit Alkohol dargestellt.]

Capitel VI.

Einwirkung der Salzbilder auf Alkohol und Aether — Formylverbindungen.

[Die Einwirkung der Salzbilder lässt sich zunächst durch eine Veränderung des Wasserstoffs im Radikale erklären, auf dieselbe Art, wie dies z. B. bei der allmähligen Ueberführung des Chlorelayls in Chlorkohlenstoff beobachtet wird. Der geringste Grad dieser Einwirkung des Chlor auf verdünnten Weingeist erzeugt daher ausser Chloräthyl Salzsäure und Aldehyd. Das Chloräthyl scheint erst secundäres Produkt der Salzsäure zu sein. Bei grösserer Concentration geht die Einwirkung tiefer und man erhält schon Verbindungen eines noch wasserstoffärmeren Radikals, des Formyls. Je wasserfreier der Alkohol ist, desto mehr walten die Produkte der letztern Art vor. Indessen sind noch keineswegs alle Produkte dieser Einwirkungen mit hinreichender Genauigkeit untersucht, um eine vollkommen genügende Theorie des Vorgangs aufstellen zu können. Man muss sich daher vorläufig mit der Aufzählung der untersuchten Produkte begnügen. Was über die directe Einwirkung der Salzbilder auf Aether bekannt ist, wurde bereits oben erwähnt.

1) Schwerer Salzäther (*spiritus muriatico-aethereus*), erhalten durch Destillation von Alkohol mit Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure, oder durch Sättigung von Alkohol mit Chlor und Destillation mit etwas Braunstein, ist ein Gemenge von wechselnder Beschaffenheit, wohl meist aus Alkohol, Aldehyd, Essigäther, Chloral und Chloräthyl. Zuerst geht sehr viel Essigäther über, zuletzt erhält man ein Chlorkohlenstoffsublimat. Der Salzäther ist eine schwere, ätherartige Flüssigkeit von inconstantem Siedepunkte (der aber höher ist als der Siedpunkt irgend einer der angeführten Körper,

*) Dessen Existenz er aus andern, nicht hieher gehörigen Gründen wahrscheinlich zu machen sucht. Anm. des Uebers.

daher der schwere Salzäther wohl noch ein unbekanntes Produkt enthält); durch Destillation mit Aetzkali giebt er ein leichteres, bei 104° kochendes Destillat. — Ob Löwig's oben erwähnter schwerer Bromäther, welcher durch Alkalien, durch Destillation mit Schwefelsäure, durch glühenden Kalk zerlegt wird und der Formel $C_4 H_8 O_2 Br_6$ entsprechen soll, auch ein solches Gemenge ist, fragt sich noch; da er indess durch Einwirkung von Brom auf Aether erhalten und durch Destillation über Aetzkalk gereinigt ist, mag er wohl einfacher sein.]

2) Chloral heisst die Flüssigkeit, welche sich unter Salzsäureentwicklung neben andern nicht näher untersuchten Produkten bildet, wenn man absoluten Alkohol mit ganz trocknem Chlorgase sättigt und dabei die Temperatur zuletzt bis zum Kochen steigert. Der syrupsdicke Retorteninhalt wird mit seinem 3fachen Gewichte Schwefelsäure destillirt, das Destillat wird wieder erhitzt, bis der Siedpunkt auf 90° gestiegen ist und dann nochmals mit Schwefelsäure destillirt; das Produkt rectificirt man nach vorgängiger Erwärmung auf 90° über etwas Aetzkalk. — Das Chloral ist ölig, leichtflüssig, farblos, fast geschmacklos, von durchdringendem Geruch, befleckt Papier vorübergehend, kocht bei 94° und destillirt über. Spec. Gewicht in flüssiger Form 1,5, in Gasform 4,98 — 5,13. Löst sich leicht in Wasser. Löst Schwefel, Phosphor, Brom und Jod ohne Veränderung auf. Mit wenig Wasser erstarrt das Chloral unter Erhitzung zu Krystallen eines Hydrats, welches 2 At. Wasser enthält. Dieses Hydrat löst sich in Wasser auf und krystallirt daraus wieder, es lässt sich destilliren und mit Schwefelsäure behandeln, ohne sein Wasser abzugeben. Durch längere Aufbewahrung in Wasser und durch Behandlung mit Schwefelsäure verwandelt sich das Chloralhydrat in einen weissen, unlöslichen Körper, welcher nach Dumas 2 At. Cl weniger als das Chloralhydrat enthalten soll, aber bei Destillation mit Schwefelsäure ein dem Chloral ganz ähnliches flüssiges Destillat giebt, welches allmählig wieder erstarrt. — Glühender Kalk oder Baryt zerlegt die Chloraldämpfe unter Bildung von Chlormetall und Entwicklung von Kohlenoxyd. Kalihydrat zerlegt das Chloral in Chlorkalium, ameisensaures Kali und Chlorformyl. Das Chloral, welches sich durch Behandlung von Aldehyd mit Chlor zu bilden scheint, daher wahrscheinlich auch bei seiner Entstehung aus Alkohol die Aldehydbildung vorausgeht, besteht nach Dumas und Liebig aus 16,6 C, 0,8 H, 11,0 O, 71,6 Cl = $C_4 H_2 O_2 Cl_6$; diess lässt sich durch $C_2 H_2 Cl_2 + C_2 O_2 Cl_4$ oder auch durch $C_2 H_2 Cl_4 + C_2 O_2$ d. h. als Verbindung von Chlorformyl mit Kohlenoxyd *) oder Chlorkohlenoxyd erklären.

---

*) Berzelius macht hierbei darauf aufmerksam, dass man den Körper $C_2 H_2$ sehr wohl nicht als Doppelatom Kohlenoxyd, sondern als ein be-

3) **Bromal** wird ganz analog wie das Chloral dargestellt, dabei gehen Bromäthyl, Essigäther und Bromwasserstoffsäure über; das zurückbleibende Bromal wird wie oben gereinigt. Es ist ölig, farblos, schmeckt und riecht scharf, kocht über 100°, hat ein spec. Gew. = 3,34, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, wird durch Chlor und Salpetersäure zersetzt, durch Kalihydrat wie das Chloral. Es bildet ebenfalls ein krystallisirbares Hydrat, welches aber durch öftere Destillation mit Schwefelsäure sein Wasser wieder abgiebt. Es besteht aus 8,64 C, 0,38 H, 0,33 O, 84,65 Br = $C_4 H_2 O_2 Br_6$.

4) **Jodal** erzeugt sich nur, wenn neben Jod gleichzeitig Salpetersäure auf Alkohol einwirkt. Schon Johnston erhielt auf diese Art eine schwere, sehr leicht unter Abscheidung von Jod zersetzbare, offenbar gemengte Flüssigkeit. Aime hat neuerdings durch ruhiges Stehenlassen von 4 Th. absolutem Alkohol mit 1 Th. Jod und etwas concentrirter Salpetersäure eine ölige, schwere Flüssigkeit erhalten, welche er durch Wasser von Alkohol und Salpeteräther befreite und über Chlorcalcium destillirte. Das Produkt riecht dem Chloral ähnlich. Löst sich nicht in Wasser, aber verwandelt sich unter Wasser in Krystalle. Mit Kali giebt es ameisensaures Kali und Jodformyl. Es hat keinen constanten Siedepunkt und zersetzt sich bei 115°.

5) **Chlorformyl** (Chloroform Dumas, Formylsuperchlorid Berzelius, Chloräther Metscherlich) bildet sich nicht allein bei Zersetzung des Chlorals durch Kalihydrat, sondern auch durch Behandlung alkoholischer Kalilösung mit Chlor, Destillation von Weingeist (und Holzgeist) mit Chlorkalk (Soubeiran). Es ist eine farblose, ölige, ätherartig schmeckende und riechende Flüssigkeit, von einem spec. Gewicht = 1,48. Es kocht bei 60,8° und das spec. Gew. des Dampfes ist = 4,2. Es löst sich in Alkohol und Kalihydrat zersetzt die Lösung unter Bildung von ameisensaurem Kali und Chlorkalium; Kalium explodirt in der Hitze damit. Es besteht nach Dumas aus 10,3 C, 0,9 H, 88,8 Cl = $C_2 H_2 Cl_6$. Es muss betrachtet werden als die der Ameisensäure entsprechende Chlorverbindung des Radikals $C_2 H_2$. Niedrigere Chlorverbindungen desselben Radikals nimmt Berzelius im Chloral (in Verbindung mit Chlorkohlenoxyd) und in dem einen Produkte der Zersetzung des Chlorelayls durch Chlorgas an.

6) **Bromformyl** (Synonyme wie oben) kommt, bis auf die geringere Flüchtigkeit und leichtere Zerlegbarkeit durch Kali ganz mit dem vorigen überein. Enthält nach Dumas 5,37 C, 0,48 H, 94,15 Br = $C_2 H_2 Br_6$.

7) **Jodformyl** ist früher bekannt gewesen, als Jodal. Man erhält es durch Behandlung einer concentrirten alkoholischen Jodlösung mit Kali

---

sonderes Radikal, Oxatyl, ansehen könne, dessen Oxyd in der Oxalsäure, Chlorid und dem Chlorkohlenoxyd u. s. w. gegeben sei.
Anm. des Uebers.

bis die Farbe verschwunden ist (Mitscherlich, Bouchardat), oder durch Kochen von 1 Th. Alkohol von 80 p. C. mit 1 Th. Jod, 1 Th. kohlensauren Kali und 2 Th. Wasser. Die Entwasserstoffung des Aethyls wird hier durch den Sauerstoff des Kali bewirkt. — Das Jodoform ist fest, gelb, aus Alkohol und Aether in gelben Blättern krystallisirbar, bei 100° sublimirbar, aber bei 120° zerfallend; Kalihydrat zersetzt es wie die vorigen. Durch Destillation mit Chlorphosphor giebt es ein rothes, dem Chloroform ähnlich riechendes und schmeckendes Destillat, welches aus Chloroform und Jodoform besteht. Eine ähnliche Verbindung mit Bromoform entsteht durch Behandlung von Jodoform mit Bromüberschuss. Durch Destillation mit Quecksilberchlorid giebt Jodoform Jodquecksilber, Chlorjod und ein noch nicht genau untersuchtes ätherisches Destillat. Das Jodoform besteht aus 3,2 C, 0,33 H, 96,47 I $= C_2 H_2 I_6$.

[8) Schwefelformyl (Sulfoform, Formylsulfid) soll nach Bouchardat durch Destillation des vorigen mit seinem 3fachen Gewichte Zinnober als orangegelbe, schwere, in Wasser unlösliche, durch Schwefelsäure und Aetzkali zersetzbare Flüssigkeit erhalten werden.

9) Cyanformyl will Bonnet durch Destillation von Alkohol mit Chlorkalk und Cyanquecksilber oder Berlinerblau erhalten haben.]

Anhang.

[Theorie des Alkohols und Aethers. Die Theorie, welche man über die Zusammensetzung des Alkohols und seiner Produkte und sonach auch über die Bildungsart dieser letzteren annimmt, ist besonders darum von so grosser Wichtigkeit, weil diese Klasse von Körpern sich einer besonders genauen Untersuchung zu erfreuen und daher die über dieselben geltende Ansicht einen grossen Einfluss auf die Betrachtungsart weniger genau bekannter Körper hat. Wir haben die wesentlichsten Differenzen bereits angeführt und es wird sich wohl aus den letzten Capiteln ergeben haben, dass der jetzige Standpunkt der Chemie eine andere Betrachtungsweise des Aethers, denn als Aethyloxyd, nicht wohl zulässt — keine ist wenigstens so consequent und in so gutem Einklange mit den Thatsachen. Indessen hat die Ansicht von Dumas, dass der Aether Aetherinhydrat, und dem Ammoniak gewissermassen analog sei, noch ihre Anhänger. Sie stützt sich besonders auf die angebliche Verbindbarkeit des ölbildenden Gases mit Schwefelsäure und Chlor, und auf die Zerlegung des Alkohols und Aethers unter gewissen Umständen in ölbildendes Gas und Wasser. Im letztern Falle ist aber das ölbildende Gas nur Zersetzungsprodukt und jene directe Verbindbarkeit ist, wie wir gesehen haben, nach Regnault's Versuchen sehr zweifelhaft. Das

Verhalten des Aethers zu Kalium, die Aldehydbildung u. s. w. lassen sich nach dieser Annahme nur äusserst gezwungen erklären.

Dass ferner der Alkohol ein Hydrat des Aethers sei, ist erst neuerdings von BERZELIUS bezweifelt worden; seine Gründe haben wir angeführt, und es ist wohl nicht zu leugnen, dass sich die Aetherbildung durch Schwefelsäure auch nach dieser Ansicht erklären lässt, so wie überhaupt die angeführten Fälle des Zerfallens in Aether und Wasser, und des Gebildetwerdens aus Aether und Wasser in *statu nascenti* allerdings noch nicht den Beweis liefern, dass der Alkohol ein Hydrat des Aethers sein müsse. Doch ist derselbe Zweifel auch bei vielen andern Hydraten zulässig und die von BERZELIUS angeführten Gegengründe scheinen noch nicht hinreichendes Gewicht zu haben, um die ältere Ansicht geradehin abzuwerfen.

Was nun die Zersetzungsprodukte des Alkohols und Aethers anlangt, so ist die Aetherbildung bereits hinlänglich erörtert worden; auch ist aus dem Vorhergehenden ersichtlich gewesen, dass man im Allgemeinen über die Entstehungsart der abgeleiteten Radikale ziemlich einig ist. Dagegen finden insofern Differenzen Statt, als die einen in einer Verbindung Acetyl annehmen, wo andere Elayl sehen u. s. f. Dass das Elayl als solches schwerlich *ein Radikal* bilde, haben wir bereits erwähnt, und die Aufzählung von Elaylverbindungen ist namentlich nur des leichtern Auffindens wegen geschehn, da sich voraussehn lässt, dass die von BERZELIUS gewählten Namen auch weitern Eingang finden werden. Ueber die Natur der Formylverbindungen kann nicht so leicht ein Zweifel Statt finden, da die Zersetzungen zu klar sind. Dagegen hat LÖWIG mit Recht darauf aufmerksam gemacht, dass die Gegenwart von Acetyl in dem Chloracetyl u. s. w. noch nicht genügend erwiesen zu sein scheint. — Jedenfalls bieten aber die abgehandelten Verbindungen schöne Beispiele von der sinnreichen Anwendung der in der Einleitung characterisirten Theorie der zusammengesetzten Radikale und der Substitionstheorie (in einfachster Form) auf die gegenseitige Ableitung der letzteren dar. — Wir werden im Verfolge noch auf mehrere analoge Verbindungsreihen kommen, über welche dann in theoretischer Hinsicht ungefähr dasselbe gilt.]

Capitel VII.

Von den Fuselölen.

[Als ein Produkt der Gährung natürlicher zuckerhaltiger Pflanzensäfte haben wir oben das Fuselöl bezeichnet. Man hat zwar zu erweisen gesucht, dass das Fuselöl in den Spelzen der Getreidekörner (FOURCROY und VAUQUELIN), in den Hüllen des Kartoffelstärkmehls (PAYEN) präexistire; doch zieht Alkohol aus diesen Theilen ein Oel aus, welches dem Fuselöl gar nicht ähn-

lich, sondern fett ist. Auch die Zersetzung dieses fetten Oeles bei der Destillation kann nicht die Quelle des Fuselöls sein, da dasselbe sich schon in der Kälte bildet. Liebig und Pelouze, welche nachwiesen, dass das Fuselöl des Weines Oenanthsäureäther sei, nehmen die Oenanthsäure in den Beeren als fertig vorhanden an, was aber vielleicht darum nicht wahrscheinlich ist, weil diese Säure auch im Getreidefuselöle vorkommt. Wahrscheinlich bildet sie sich unter Concurrenz der öligen Bestandtheile der Pflanzensubstanzen erst während der Gährung. Dafür spricht auch die Existenz der sogenannten Fermentole (*Fermentolea*). Burchner bemerkte nämlich zuerst am blühenden Kraute des *Centaureum minus*, Bley später auch an *Marrubium album* und *Tussilago farfara*, dass, wenn man dieselben mit Wasser eingeweicht längere Zeit stehen lässt, sich ein von dem Geruche der Blumen ganz verschiedner Geruch entwickelt und dann durch Destillation ein brennend schmeckendes, eigenthümlich, aber sehr flüchtig riechendes, vorübergehend sauer reagirendes Wasser erhalten wird, von dem sich bei sehr grossen Quantitäten wohl auch einige Oeltropfen abscheiden. Die Oele lösen sich in Wasser, Aether, Alkohol und Alkalien, werde von Säuren und Chlor zersetzt. Einige Aehnlichkeit mit der Baldriansäure ist nicht zu verkennen. Es sind hauptsächlich 3 Arten des Fuselöls zu unterscheiden: Fuselöl des Weins und Weinbranntweins, Fuselöl des Getreidebranntweins, Fuselöl des Kartoffelbranntweins. Das erstere besteht ganz aus einer Verbindung des Aethers mit Oenanthsäure, das zweite enthält nach Mulder neben Oenanthsäureäther noch ein besonderes Oel, das dritte endlich scheint nach Dumas und Cahours eine ganz abweichende Constitution zu haben. Man sieht hieraus, dass die Natur des Fuselöls nach den bei der Bildung desselben concurrirenden Stoffen verschieden, aber doch wieder insofern constant ist, als z. B. alle Weine, alle Arten des Getreidebranntweins dasselbe Fuselöl enthalten. Vom Fuselöl ist daher beim Weine dasjenige, was man Bouquet oder Blume nennt, und was jeder Weinsorte einen, neben dem allgemeinen Geruche des Alkohols und Fuselöls bestehenden besondern Geruch verleiht, wohl zu unterscheiden. Das sogenannte Bouquet lässt sich nicht wohl isoliren, es entsteht aber höchst wahrscheinlich auch während der Gährung, wie die erwähnten Fermentole.

1) Fuselöl des Weins und Franzbranntweins. Das Fuselöl des Weines ist Gegenstand mannichfacher Untersuchungen gewesen. Dasselbe schlägt sich zum grossen Theil mit der Weinhefe nieder und kann daher besonders leicht aus dieser erhalten werden. Es geht aber auch bei Destillation grosser Mengen von Wein zum Theil mit in den Franzbranntwein über, aus welchem es durch vorsichtige Destillation, Sättigung des rückständigen Phlegmas mit Salz und Destillation in verstärkter Hitze isolirt werden kann. Aubergier und Trautwein haben auf letztere Art ein blassgelbes,

dünnes, leichtes, unangenehm riechendes, kratzend schmeckendes, in Wasser wenig, gut in Alkalien lösliches Oel erhalten, aus dessen alkalischer Lösung Essigsäure ein feiner riechendes Oel abschied. Zenneck erhielt durch Destillation verschiedener Weinsorten stets ein ähnliches Oel. — Durch Destillation der Weinhefe ist das Fuselöl dargestellt worden von Creuzburg aus östreichischem, von Stickel aus jenaischem, von Deschamps aus französischem Weine. Der erstere fand es farblos, von ätherartigem Geruche, mildem Geschmacke, ziemlich flüchtig, in Wasser wenig, in Alkohol besser löslich. Stickel's Oel roch und schmeckte widrig, war dick, braun, von einem spec. Gew. = 0,836, schied bei $3\frac{1}{2}°$ Stereopten aus, löste sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, wurde von Kali in der Kälte nicht angegriffen, detonirte aber in Kochen damit. Dieses Fuselöl war jedensfalls in Folge schlechter Destillation mit Brenzöle verunreinigt, daher auch der Verf. noch der alten Ansicht anhängt, das jedes Fuselöl nur ein Gemenge des vorgebildeten ätherischen Oels mit Zersetzungsprodukten des fetten Oels durch die Hitze sei; der Weingeruch könne natürlich nicht von letzterm, sondern nur von dem durch die Gährung befreiten ätherischen Oele herrühren. Aether zieht aus getrockneter Weinhefe eine ölige, widrig riechende Masse aus; bei Destillation der Weinhefe mit Wasser geht erst ein klares, säuerliches, weinig riechendes und erst wenn die Masse sich anlegt, ein fuseliges Destillat über. Alle diese Beobachtungen haben ihre Erklärung gefunden durch die Versuche von Liebig und Pelouze mit einem von Deschamps durch vorsichtige Destillation der Hefe mit Wasser dargestellten Fuselöle. — Dasselbe ist im rohen Zustande scharf, reagirt sauer (färbt sich daher mit Kupferoxyd grün), enthält freie Oenanthsäure, Alkohol und Wasser. Durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron erhält man es rein. Es stellt dann den oben beschriebenen Oenanthsäureäther dar. Der Aether ist ohne Zweifel ein Produkt der Gährung und der Einwirkung der Oenanthsäure auf den gebildeten Alkohol *), es fragt sich aber ob die Oenanthsäure sich auch erst bei der Gährung bilde. Aus Getreidemehl und Kleie zog Stickel eine fettige, widrig schmeckende, mit Alkalien verbindbare Substanz (unreine Oenanthsäure?), welche durch längeres Kochen mit Alkohol und Wasser Fuselgeruch entwickelte; woraus man allerdings auf eine Präexistenz der Oenanthsäure schliessen könnte.

2) Fuseljöl des Getreidebranntweins. Dieses Oel scheidet sich gewöhnlich bei Verdünnung des Branntweins mit Wasser oder aus dem Destillationsrückstande talgartig aus (Fuselcampher Gmelin's), schmeckt und riecht widrig, ist leichter als Wasser, schmilzt leicht, löst sich in Al-

*) Daher sich auch die Menge des Oenanthsäureäthers beim Lagern der Weine vermehrt. Anm. des Uebers.

kohol und Aether, aber sehr wenig in Wasser, nur langsam in Alkalien. Es lässt sich durch Kohle abscheiden; Kupfer greift es an und färbt sich grün damit. Schon Buchner hatte bemerkt, dass der Destillationsrückstand des Kornbranntweins, mit Kochsalz gesättigt, bei weiterer Destillation ein flüssiges, hellgelbes Oel liefere. Mulder erhielt mit Anwendung von etwas kohlensaurem Natron statt des Kochsalzes ein grüngelbes, durchdringend riechendes und scharf schmeckendes Oel, welches von kohlensaurem Natron nicht verändert, von Aetzkali aber, unter Bildung von önanthsaurem Kali zersetzt wird. Es ist in Alkohol und Aether löslich und hat ein spec. Gew. = 0,8854. Durch öftere Destillation über verdünnte Kalilauge liefert es endlich ein ebenfalls scharfes, aber ganz anders wie das rohe Oel (nach *Phellandrium*) riechendes Produkt. Nimmt man dazu concentrirte Kalilauge, so löst sich erst Alles auf und bei der Destillation geht Alkohol und ein dickflüssiges, stark riechendes Oel über, welches durch weitere Behandlung mit Kali ganz zersetzt wird. Das rohe Getreidefuselöl kocht bei 281° C, wird aber schon weit eher braun; je öfter man destillirt, desto mehr nähert sich die Zusammensetzung des Destillats dem Oenanthsäureäther. Zieht man den Rückstand von der Destillation des rohen Oels mit kohlensaurem Natron durch Wasser aus, sättigt die Lösung durch Schwefelsäure und löst das ausgeschiedene Fett in Alkohol, so kann aus der Lösung die Oenanthsäure theils als Hydrat, theils wasserfrei krystallisirt erhalten werden. Auch durch Destillation des rohen kupferhaltigen Fuselfettes der Brennereien für sich, erhält man erst Fuselöl mit Wasser und zuletzt mehr oder weniger reine Oenanthsäure, theils ölig, theils als wasserfreies Sublimat. Das rohe Fuselöl besteht nach Mulder aus 77,0 C, 11,4 H, 11,8 O = $C_{60} H_{104} O_7$; jenes nach *Phellandrium* riechende Oel, welches durch Kali abgeschieden wird (*Oleum siticum* oder Kornöl genannt), aus 79,9 C, 10,8 H, 9,3 O = $C_{42} H_{70} O_4$; letzteres von ersterem abgezogen bleibt $C_{18} H_{34} O_3$ oder Oenanthsäureäther, was mit den Verhalten des Oeles völlig übereinstimmt. — Man kann darnach den Fuselgehalt eines Branntweins sehr leicht aus der Oenanthsäure berechnen, welche durch Destillation mit Kali und Sättigung des Rückstandes mit Schwefelsäure ausgeschieden wird.

3) Fuselöl des Kartoffelbranntweins. Dieses wird sehr leicht in grösserer Menge erhalten, wenn man die Destillation länger fortsetzt, als blos zu Gewinnung des Branntweins nöthig ist. Es wird durch Behandlung mit Wasser und Chlorcalcium und durch Destillation gereinigt. Es ist von Pelletan, Dumas und Cahours untersucht worden. Es ist farblos, sehr flüssig, von starkem Geruch, brennendem Geschmack, erstarrt bei — 18° krystallinisch, kocht bei 132° im reinen Zustande, hat ein spec. Gew. = 0,82. Der sehr reizend wirkende Dampf hat spec. Gew. = 3,15. Es ist schwer entzündlich, brennt aber mit blauer Flamme. An der Luft wird es nach

langer Zeit schwach sauer — löst dann nach Cahours eine kleine Menge Magnesia auf und giebt beim Verdampfen einen Rückstand, aus welchem Säure den Anschein nach eine ölige, flüchtige fette Säure (Oenanthsäure?) abscheiden. In Wasser löst es sich wenig, sehr leicht in Alkohol. Dieses Oel besteht nach Dumas und Cahours aus 68,6 C, 13,5 H, 17,9 O = $C_5 H_{12} O$ oder nach Cahours $C_{10} H_{20} + H_4 O_2$. Cahours betrachtet nämlich dieses Fuselöl nach der Dumas'schen Theorie als ein dem Alkohol analoges Bihydrat des Radikals $C_{10} H_{20}$, welcher er Amilin (*Amilène*) nennt — wofür wir wohl das Radikal $C_{10} H_{12}$ (Amilyl) substituiren müssten; indessen ist die dem Aether entsprechende Verbindung nicht isolirt. Das Verhalten des Oels in chemischer Hinsicht ist übrigens Folgendes: Salzsäuregas wird absorbirt unter Erhitzung; concentrirte Salzsäure soll nach Pelletan damit Chloräther in bilden, welches sich auch aus der grünen Verbindung, die Chlor damit giebt, allmählig entwickelt. Salpetersäure soll damit in der Wärme Salpeteräther geben; concentrirte Schwefelsäure eine rothe, durch Wasser mit gelber Farbe fällbare Lösung geben. Essigsäure ist damit mischbar. Aetzende Alkalien lösen es auf. Kalium wird unter Gasentwicklung oxydirt, Goldchlorid ohne Reduction gelöst. Cahours fand Manches anders. — *Mit Chlorgas* erhitzte sich das Oel bis zum Kochen unter Salzsäureentwicklung. Nach beendigter Einwirkung hat man ein braunes, schweres Oel, welches sich durch mehrmalige Destillation mit kohlensaurem Natron und Digestion mit Chlorcalcium reinigen lässt. Es ist dann von scharfem Geschmack, erstickendem Geruch, kocht bei 182°, löst sich nicht in Wasser und Alkalien, aber in Alkohol, fällt nicht salpetersaures Silber, wird aber an der Luft salzsäurehaltig. Es besteht aus 44,1 C, 6,1 H, 11,5 O, 38,3 Cl = $C_{10} H_{11} O_2 Cl_3$. Cahours vergleicht dieses Oel mit dem Chloral und nennt es Chloramilal. Destillirt man vorsichtig ein Gemenge von 8 Th. Jod, 15 Th. Fuselöl und 1 Th. Phosphor, so erhält man ein Destillat, welches nach gehöriger Rectification farblos, schwerer als Wasser, von Knoblauchgeruch und stechendem Geschmack erscheint, bei 120° kocht und an Luft und Licht allmählig etwas Jod abscheidet. Kali wirkt nur in alkoholischer Lösung schnell zersetzend. Das spec. Gew. des Dampfes ist 6,67. Es besteht aus 31,0 C, 5,3 H, 63,7 O = $C_{10} H_{22} I_2$ (Jodamilyl, *hydriodate d'amilène* nach Cahours). Eine ganz analoge Verbindung wird mit Brom erhalten. — Destillirt man gleiche Theile Schwefelsäure und Fuselöl, so erhitzt sich das Gemenge stark und es entwickelt sich schweflige Säure. Sättigt man mit kohlensaurem Baryt, filtrirt den schwefelsauren Baryt ab, verdampft die Flüssigkeit, reinigt das erhaltene Salz durch Umkrystallisiren und zersetzt es dann durch Schwefelsäure, so erhält man eine sehr schwer krystallisirbare, in Alkohol und Wasser leicht lösliche, sauer und bitter schmeckende Säure, welche sich durch Kochen in Schwefelsäure und Fuselöl zersetzt, übrigens

mit keinem Salze einen Niederschlag giebt. Die sämmtlich auflöslichen Salze krystallisiren leicht, und zwar in fett- oder perlmutterglänzenden Schuppen und Nadeln, sie schmecken sehr bitter. Bei längerem Kochen mit Wasser liefern sie Fuselöl und schwefelsaure Salze. Das Kalisalz enthält 42,2 p. C. schwefelsaures Kali, das Barytsalz 47,4 schwefelsauren Baryt, 24,36 C, 4,93 H, 6,86 O, 16,4 SO_3, das Kalksalz 34,63 p. C. schwefelsauren Kalk. Die Form dieser amilinschwefelsauren Salze (*sulfoamilates*) ist also $(C_{10} H_{12} O + 8O_3) + (RO + SO_3)$. — Destillirt man Kartoffelfuselöl mehrmals mit wasserfreier Phosphorsäure, so erhält man endlich eine leichte, ölige, farblose, bei 160° kochende, eigenthümlich aromatisch riechende Flüssigkeit, deren spec. Gewicht in Dampfform = 5,0 gefunden wurde. Sie besteht aus 85,9 C, 14,1 H d. h. sie ist dem ölbildenden Gase, Aetherol u. s. w. isomerisch; Cahours nennt sie Amilène.]

Capitel VIII.

Von der Essiggährung.

Essiggährung nennt man die auf Kosten des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft — aber nur unter Mitwirkung eines dritten, als Ferment wirkenden Stoffes — Statt findende Oxydation alkoholhaltiger Flüssigkeiten zu Aldehyd und Essigsäure. Wenn man die Gährung vor der Zeit unterbricht, kann man sich leicht von der Gegenwart des Aldehyds überzeugen. Das Ferment, als welches hier jedoch nicht blos die fertige Hefe, sondern überhaupt Pflanzeneiweiss und mehrere andere Stoffe wirken zu können scheinen, hat also hier eine ähnliche Wirkung, wie das Platinschwarz, welches letztere man auch neuerdings zur Essigfabrikation im Grossen anzuwenden empfohlen hat. Die Essiggährung ist die natürliche Fortsetzung der geistigen und es geht daher jede in geistiger Gährung begriffene Flüssigkeit, wenn die geeigneten Bedingungen fortdauern, bald unter erneuter Trübung in saure Gährung über; oft fängt die zweite schon an, noch ehe die erstere gänzlich beendigt ist und daher kann es den Anschein gewinnen, als wenn auch bei der Essiggährung Kohlensäure entwickelt werde. In einzelnen Fällen scheinen zuckerhaltige Stoffe unmittelbar in Essiggährung übergehen zu können, was wohl nur eine Täuschung durch den sehr schnellen Uebergang eines Processes in den andern ist. Ja es scheinen auch einige Substanzen, welche nicht alkoholisch gähren können, z. B. Gummi, der sauren Gährung fähig zu sein. — Vom Ferment ist nur äusserst wenig nöthig, um die Essiggährung einzuleiten, denn weiterhin wirkt die gebildete Essigsäure selbst (daher auch die sogenannte Essigmutter) als das kräftigste Ferment. Die Tem-

peratur ist am besten 30 — 35°. Die Hauptbedingung der Gährung ist aber, dass die Luft nicht allein in völlig hinreichender Menge Zutritt habe, sondern auch in möglichst vielseitiger Berührung mit der Flüssigkeit komme. Die letztere Bedingung wird bei der sogenannten Schnellessigfabrikation durch Vergrösserung der Oberfläche mittels Hobelspänen u. s. w. Genüge gethan, nicht immer aber zugleich für hinreichende Erneuerung der Luft gesorgt, was natürlich das Produkt schwächen muss. Das Produkt der sauren Gährung heisst im Allgemeinen Essig und ist, je nachdem der Essig aus *Wein*, Bier oder andern Stoffen bereitet wurde, eine mit verschiedenen färbenden und extractiven Stoffen, Salzen und andern Pflanzensäuren verunreinigte Auflösung von Essigsäure in Wasser. Aus dem Essig gewinnt man auf die bei der Essigsäure angegebene Art die reine Essigsäure. Den Gehalt an letzterer bestimmt man gewöhnlich durch die Menge von kohlensaurem Kali, welche durch eine bestimmte Portion des Essigs gesättigt wird.

[Schleimige Gährung. Unter gewissen Umständen, welche noch nicht näher erörtert sind, unter denen aber Mangel an hinreichendem Ferment eine Hauptrolle zu spielen scheint, gehen Zuckerlösungen nicht in Alkohol, sondern, ebenfalls unter Kohlensäureentwicklung in einem dem Gummi ähnlichen Stoff über. Dieser Process wird namentlich leicht durch das Pflanzeneiweiss der Runkelrüben u. s. w. eingeleitet, aber durch Gerbstoff, Alaun, Schwefelsäure aufgehoben, woraus hervorgeht, dass ohne alles Ferment diese Art Gährung doch nicht erfolgen kann. — Zur schleimigen Gährung pflegt man auch jenen Process zu rechnen, welcher im Runkelrübensafte von selbst eintritt und welcher die Umwandlung des Rohrzuckers in Traubenzucker, des Traubenzuckers in Mannit und in Milchsäure zur Folge hat. Die Milchsäure bildet sich aber auch z. B. im Sauerkraute, in den sauren Gurken, wo sie nicht aus Traubenzucker entstehen kann. In andern Fällen entsteht Milchsäure neben Essigsäure z. B. beim Verderben mancher Weine, welches dann durch etwas Gerbstoff verhindert werden kann. Endlich bildet sie sich neben einer wie es scheint eigenthümlichen flüchtigen Säure (Kleistersäure von Chevreul) bei dem Sauerwerden des Kleisters. — Viele von diesen Säuerungsprocessen, welche überhaupt noch ihre nähere Aufklärung von künftigen Untersuchungen erwarten, scheinen ohne alle fermentartige Einwirkung vor sich gehen zu können und würden daher nur der Anfangspunkt der völlig freiwilligen Zersetzung d. h. der Fäulniss sein.]

Anhang.

Von den Anwendungen der Gährung und ihrer Produkte.

[Die Produkte der Gährung, welche im gewöhnlichen Leben Anwendung finden, nennt man im Allgemeinen Wein, Branntwein, Bier und Essig.

Auch bei der Brodbereitung ist der Gährungsprocess im Spiele. Unter den Zerstörungsprodukten des Alkohols hat nur der Aether, nebst einigen seiner Verbindungen eine ausgedehntere Anwendung.

Wein ist das auf die bekannte, hier nicht nicht näher zu erörternde Art, gewonnene Gährungsprodukt des Traubensaftes oder Mostes, welcher im Allgemeinen eine Auflösung von Pectin, Eiweiss, Zucker, Weinsäure und Salzen in Wasser ist. Bei der Nachgährung auf den Fässern setzt er die sogenannte Weinhefe ab, welche hauptsächlich aus doppelt weinsaurem Kali (ungefähr 60 p. C.), andern weinsauren Salzen, phosphorsaurem Kalk, phosphorsaurem und schwefelsaurem Kali, Eiweiss, Chlorophyll, Fuselöl u. s. w. besteht; aus ihr setzt sich eine Rinde von unreinem doppelt weinsaurem Kali ab, welche roher Weinstein (*Tartarus crudus*) heisst (s. Weinsäure). Das Eiweiss in der Hefe soll durch Essigsäure aus der alkalischen Lösung fällbar sein. Zieht man den Wein von beendigter Gährung auf Flaschen, so sammelt sich die Kohlensäure der Nachgährung in der Flüssigkeit und man erhält ein moussirendes Getränk. — Jeder Wein besteht aus Alkohol, Wasser, Oenanthsäureäther, Zucker, Gummi, Extractivstoff, Farbstoff (bei rothen Weinen auch Gerbstoff), freier Essigsäure, weinsauren Salzen u. s. w.; seine Eigenschaften werden durch die Verhältnisse dieser Bestandtheile bestimmt. Der Geschmack insbesondere wird zwar, als allgemeiner Weingeschmack, von dem Gehalte an Alkohol und Oenanthäther bedingt (von welchem auch der Geruch abhängt), aber er wird durch die freie Säure bei den weissen Weinen, durch Gerbstoff bei Rothweinen, durch überwiegenden Zucker (der, wie beim Sect, zuweilen durch absichtlichen Zusatz eingedickten Traubensafts vermehrt ist), so wie vielleicht durch manche eigenthümliche Stoffe mannichfach modificirt. Auch die Stärke oder berauschende Kraft des Weines scheint nicht allein vom Alkohol, sondern auch zum Theil vom Oenanthäther herzurühren, wenigstens ist wohl die Verstärkung vieler Weine durchs Alter in der zunehmenden Bildung des letztern zu suchen. Der Alkoholgehalt hängt zunächst von dem Zuckergehalte des Traubensafts und dann von der mehr oder minder vollständigen Gährung ab; er ist sehr verschieden und auch die verschiedenen Angaben über dieselben Sorten können wegen des Einflusses der Behandlung auf dem Lager und der Verschiedenheit der Jahrgänge nicht völlig übereinstimmen. Die sogenannten Liqueurweine, d. h. die zuckerreichen (Madeira, Portwein, Capwein, Malaga, Sicilianer, Griechischer Wein u. s. w.) enthalten durchschnittlich 16 — 18 Volumenprocente Alkohol, Burgunder 12 — 15, Franzwein 11 — 12, Rheinwein 8 — 13, Tokayer 10 — 11. Dieser Alkoholgehalt lässt sich wegen der andern Bestandtheile nicht bloss durch das specifische Gewicht bestimmen, sondern nur durch Destillation und Prüfung des Destillats. Die Farbe des Weins hängt bei den sogenannten weissen vom Extractivstoff ab; der rothe Wein,

welcher nur dadurch entsteht, dass man den Saft der blauen Trauben über den Schalen gähren lässt, wird von einem besondern Farbstoffe gefärbt, welchen man oft mit andern Farbstoffen nachahmt. Indessen verhält sich auch ächter rother Wein nicht immer gleich. Bleizucker soll nach VOGEL nur mit ächtem einen grüngrauen, mit andern Farbstoffen einen blauen oder rothen Niederschlag geben. Der ächte Rothwein entfärbt sich durch die Bildung des Niederschlags; dasselbe erfolgt, wenn man ihn mit Alaunlösung und dann mit kohlensaurem Kali versetzt, wobei nach NEES v. ESENBECK der ganze Farbstoff als schmutziggraurothlicher Niederschlag mit der Alaunerde niederfällt. Es ist jedoch jedenfalls zweckmässiger, bei der Probe einen ächten Rothwein zur Vergleichung zu haben. — Von der Zusammensetzung des Weins hängt auch seine verschiedene Haltbarkeit ab, und auch hierin weichen die Weine sehr ab; manche gehen z. B. auch in verschlossenen Gefässen in schleimige Gährung über, was sich durch etwas Gerbstoff beseitigen lässt. Das Stärkerwerden des Weins durch das Lagern hängt zum Theil auch davon ab, dass sich durch die Wände der Fässer hindurch mehr Wasser als Alkohol verflüchtigt. Manche Weine enthalten zu viel freie Säure und werden daher unangenehm; man kann diess durch Kreide ohne Schaden beseitigen. Zusatz von Bleizucker, der sich durch Schwefelwasserstoff leicht entdecken liesse (zu Verbesserung des Geschmacks), kommt wohl nicht mehr vor. Die Natur der Säure im Weine anlangend, so scheint bei der Gährung ein Theil der Weinsäure in Aepfelsäure überzugehen; Essigsäure erscheint wohl schon als Gährungsprodukt. — In medicinischer Hinsicht erfüllen die verschiedenen Weine verschiedene Zwecke und es sind daher meist *Vinum rhenanum*, *gallicum*, *malaccense* und *hungaricum* in den Officinen vorräthig. Es ist nur darauf zu sehen, dass sie rein und unverfälscht sind.

Der Wein wird nicht selten als Extractionsmittel für Pflanzenstoffe benutzt und man pflegt dazu sehr häufig rothen französischen Wein oder Malaga anzuwenden; indessen würden jedenfalls gute weisse Rheinweine überall da, wo die freie Säure — die übrigens keinem Weine ganz fehlt — nichts schadet, allemal besser sein, da ihr Auflösungsvermögen nicht durch eine grosse Menge bereits aufgelöster Stoffe, wie namentlich bei den Liqueurweinen, geschwächt ist. Der Wein wird namentlich oft mit bittern und adstringirenden Stoffen, welche zugleich etwas balsamisch-harziges haben, z. B. China, Quassia u. s. w. verbunden.

Es lassen sich bekanntlich auch aus dem Safte anderer Beeren (besonders Johannisbeeren), aus dem ausgepressten Safte der Aepfel und Birnen (*Cider*), aus Stärkezuckerlösung mit Zusatz von Hefe und andern geschmack- und geruchgebenden Stoffen weinige Getränke bereiten. Da alle jene natürlichen Säfte freie Pflanzensäuren enthalten, so hat BOUILLON überhaupt freie Pflanzensäuren für wesentlich bei der Weingährung gehalten und behauptet,

dass Most nach völliger Abscheidung der Weinsäure nicht mehr gähre, so wie dass die Weinsäure selbst durch die Gährung zerstört werde. Der Cider hat seine eigenthümlich nachtheiligen Wirkungen bei anhaltendem Gebrauche von der Menge der freien Säuren.

In vieler Hinsicht dem Weine ähnlich ist das Bier. Es kann natürlich hier nur im Allgemeinen die Begründung der bei seiner Bereitung vorkommenden Processe betrachtet werden. Das Getreide, insbesondere die Gerste, wird zuvörderst in Malz verwandelt, d. h. man lässt sie keimen, um die Diastase zu entwickeln und deren Wirkung einzuleiten, unterdrückt die Keimung, ehe sich ein Blattkeim bilden kann, durch Trocknen (Darren), bis die Wurzelkeime abfallen und schrotet dann die Körner. Man darrt entweder an der Luft oder in künstlicher Wärme; in letzterem Falle beschränkt sich, wenn man über 50° steigt, die Wirkung der Wärme nicht bloss auf Entziehung der Feuchtigkeit und Beförderung der Zersetzung des Stärkmehls durch die Diastase, sondern es beginnt auch ein Rösten, wovon die Farbe des Bieres abhängt, welches aber natürlich mit einem Verluste an Zucker und somit auch an Alkohol verbunden ist. — Aus dem geschrotenen Malze bereitet man durch 1 — 2stündige Behandlung mit Wasser bei 60 — 80° ein Infusum, Würze genannt, welches im Wesentlichen nur eine Lösung von Stärkezucker und Gummi ist. Die Würze wird mit Hopfenzusatz (des Geschmacks wegen und um durch den Gerbstoff das Eiweiss vollständiger zu entfernen), gekocht, schnell auf 16 — 22° abgekühlt, mit Hefe versetzt, der Gährung bei einer Temperatur von 15 — 18° überlassen, bis die Gasentwicklung schwächer wird und die Hefe sich senkt. Darauf nimmt man den Schaum (Oberhefe) weg, zieht das Bier vom Bodensatze (Unterhefe) klar ab und lässt es in den Fässern nachgähren. In wiefern man also im Grossen mit Kartoffelstärke bereiteten Dextrinsyrup zum Bierbrauen anwenden könne, ist nicht zweifelhaft. Das Bier erscheint als eine wässerige Auflösung von Kohlensäure, Alkohol, Zucker, Gummi, Extractiv- und Farbestoff; die unvollständige Zersetzung des Zuckers ist dem Biere wesentlich und davon hängen die meisten Erscheinungen bei Aufbewahrung des Bieres, seine im Ganzen geringe Haltbarkeit und die Verminderung des Zuckers und Vermehrung des Alkohols beim Lagern des Bieres ab. Der Alkoholgehalt des Bieres ist im Ganzen sehr unbedeutend, steigt bei dem stärksten Ale nicht über 8 p. C., beträgt aber bei den sogenannten Lager- und Doppelbieren 3,5 — 4,5 p. C. Das Bier wird sehr leicht sauer; weniger leicht die mit Dextrinsyrup u. s. w. nachgeahmten Biere. Ausserordentlich häufig wird das Bier zu Ertheilung des Geschmacks oder auch wohl, um es berauschender zu machen, mit bittern und narkotischen Substanzen verschiedener Art verfälscht; diese Verfälschungen ihrer Art nach mit Bestimmtheit nachzuweisen, ist kaum möglich. Dagegen kommen wohl, um sauer gewordnes Bier zu

verbessern u. s. w. Zusätze von kohlensauren Alkalien vor. — Auch das Bier kann als Excipiens in der Medicin benutzt werden. Man sollte aber dabei immer die weissen reinen Gerstenbiere oder, wenn Bitterkeit nöthig ist, die heller gefärbten Hopfenbiere (wie z. B. das bairische) und nicht jene auf Kosten aller wesentlichen Bestandtheile durch brenzliche Röstungsprodukte gefärbten dunkelbraunen Biere mancher Gegenden benutzen.

Nicht überall kann sich der Alkoholgehalt einer Flüssigkeit unmittelbar aus dem specifischen Gewichte (mittels des Aräometers) ergeben, wie schon angeführt worden. Man muss dann die Flüssigkeit destilliren bis aller Alkohol übergegangen ist und das Destillat mit dem Aräometer oder auf andere Weise prüfen; daraus wird leicht der Alkoholgehalt berechnet. Es ist aber auch interessant, die andern Bestandtheile zu bestimmen. Für Wein und Bier haben daher Zenneck, Fuchs und Haenle Proben angegeben, unter denen sich die von Fuchs sehr durch grosse Einfachheit empfiehlt. Diese Methode beruht auf der Eigenschaft des reinen Kochsalzes, sich in 36 Theile Wasser zu lösen. Wenn man daher vom Biere Kohlensäure und Alkohol ganz abdestillirt hat, so lässt sich aus der Menge des Kochsalzes, die vom Rückstande gelöst wird, die Menge des schon Aufgelösten — das Bierextract — berechnen. Für Berechnung solcher Proben sind mannichfache Tabellen gegeben worden. Berzelius hält es jedoch stets für das Vorzüglichste, die fixen Theile geradezu durch vorsichtiges Abdampfen, die flüchtigen durch Destillation zu bestimmen.

Branntwein wird überhaupt der wasserhaltige Alkohol genannt, wie er unmittelbar durch technische Processe gewonnen wird. Er ist Franzbranntwein, wenn man ihn durch Destillation von Wein oder gegohrnen mit Wasser verdünnten Weintrebern, Arak, wenn er aus Reis, Rum und Ratafia, wenn er aus gegohrnen Melassen und Syrupen gewonnen wird. Diese bisher erwähnten Branntweinarten enthalten wenig Fuselöl. Mehr davon enthält der in Europa aus Getreide und Kartoffeln dargestellte. Auch hier wird das Getreide gemalzt, das Malz schwach getrocknet, geschroten, hierauf mit kochendem Wasser breiartig angerührt, nach 3 — 4 Stunden die Flüssigkeit (Maische) durch Zusatz von kaltem Wasser (Stellen) abgekühlt, mit Hefe zersetzt und nun die Gährung in einem verschlossenen, aber doch der Kohlensäure noch einen Ausweg gestattenden Bottich abgewartet. Dann destillirt man. Die Kartoffeln werden erst gekocht, dann durch verschiedene Vorrichtungen zerrieben, um das Stärkmehl bloszulegen, was nach Siemens am vollkommensten geschieht, wenn man Pflanzeneiweiss und stärkeartige Faser durch einen geringen Alkalizusatz auflöst. Der aus den Kartoffeln mit Wasser erhaltene sehr dünne Brei wird möglichst kalt gehalten, mit etwas Gerstenmalz versetzt und nun weiter behandelt, wie beim Kornbranntwein. Das erste, noch sehr verdünnte und

fuselreiche Destillationsprodukt pflegt man Lutter zu nennen und durch abermalige Destillation desselben wird erst der Branntwein gewonnen. Auch der Branntwein ist nur ein verdünnter, fuselölhaltiger Weingeist, dessen Alkoholgehalt durch das spec. Gewicht bestimmt wird und dessen Reinigung oben schon angegeben wurde.

In den Apotheken wird der Weingeist (*spiritus vini*, *esprit de vin*, *spirit of vine*, Sprit) von sehr verschiedenen Concentrationsgraden vorräthig gehalten. Käuflich soll eigentlich nur Kornbranntwein (*spiritus frumenti*, *eau de vie*, *brandy*) und zwar ein möglichst fuselfreier sein. In der *Pharm. Saxonica* findet sich auch Franzbranntwein (*spiritus vini gallicus s. genuinus*) von einem spec. Gew. = 0,90 aufgeführt. Zu manchen Darstellungsprocessen, zu Bereitung äusserer Mittel u. s. w. ist er völlig genügend. Aus diesem wird nun durch Rectification, zu welcher nach der *Pharm. Bor.* Holzkohle und Potasche angewendet werden soll, der *spiritus vini rectificatissimus* (*Alcohol vini*), von einem spec. Gew. = 0,845 gewonnen. Die *Pharm. Bor.* kennt noch einen durch weitere Rectification mittels $\frac{1}{16}$ kohlensaurem Kali auf 0,82 gebrachten *spiritus vini alcoholisatus*. Der *spiritus vini rectificatus*, von 0,89 bis 0,905, sonst durch Destillation des Branntweins für sich gewonnen, soll jetzt, was offenbar besser ist, durch Verdünnung von 17 Theilen des *sp. v. rectificatissimus* mit 7 Th. destillirtem Wasser hergestellt werden. Es ist hierbei zu bemerken, dass durch Rectification über Kalk der Weingeist leicht einen übeln Geschmack bekommt. — Der Weingeist ist ein ganz allgemein angewendetes Excipiens für Alkaloide, ätherisch-ölige, harzige und bittere Mittel, nicht selten auch für Salze und die damit erhaltenen Auflösungen nennt man Tincturen oder Essenzen. Er wirkt dabei nur auflösend und die Tinctur giebt dann beim Abdampfen ein spirituöses Extract, nur in einzelnen Fällen, z. B. bei der übrigens nicht hieher gehörenden *Tinctura ferri acetici* nach älteren Bereitungsarten, geht der Alkohol selbst einen Zersetzungsprocess ein; auch die *Tinctura kalina* gehört hieher und es wird aus dem oben Gesagten klar sein, welche Zersetzungen hier Statt finden. Die Liqueure sind Auflösungen von Zucker und ätherischem Oel in Weingeist; die sogenannten abgezogenen Wässer und Branntweine werden zum Theil so dargestellt, dass man den Weingeist über einem aromatischen Stoffe umdestillirt, oder seine Dämpfe durch einen solchen streichen lässt. In den Gewerben wendet man namentlich die Auflösungen der Harze in Weingeist — die weingeistigen Lackfirnisse — von denen schon oben die Rede war, an. — Zu Bestimmung der Stärke des Weingeistes dienen die Aräometer, deren nähere Betrachtung in die Physik gehört. Die verschiedenen Aräometer liefern alle die Angabe des spec. Gewichts, meist aber nur comparativ in Graden ausgedrückt. Man hat

viele Tabellen, um daraus den Alkoholgehalt dem Gewicht und Volumen nach zu berechnen.

Von den Zersetzungsprodukten des Alkohols ist namentlich der Aether (Schwefeläther, *Aether communis s. sulphuricus* *)) nicht allein in der Pharmacie, sondern auch zu feineren Firnissen u. s. w. technisch angewendet. Pharmaceutisch braucht man den Aether zu Bereitung mancher Extracte und Tincturen, welche vorzüglich harzige, ätherischölige, alkaloidische, aber auch fette Stoffe enthalten können. Obgleich es jetzt leicht ist, einen guten Aether käuflich zu erhalten, soll doch derselbe nach den meisten Pharmakopöen von Apothekern selbst durch Destillation gleicher Theile Schwefelsäure und Weingeist von 0,82, Schütteln des Destillats mit Kali und Rectification über Kohle und Magnesia usta dargestellt oder wenigstens der käufliche Aether auf letztere Art rectificirt werden. Der so erhaltene Aether ist noch nicht wasserfrei und hat ein spec. Gew. von 0,73 bis 0,74. Es ist namentlich darauf zu sehen, dass er von Säure (besonders schwefliger) ganz frei sei, auch soll er beim Verdunsten kein Weinöl zurücklassen. — Von den Verbindungen des Aethers sind zwei neutrale officinell, doch nur in einer mit ziemlich viel Alkohol vermischten Form, wovon der Grund in der Anwendung überschüssigen Alkohols bei der Bereitung liegt. Der Salpeteräther weingeist, *spiritus nitrico-aethereus s. spir. nitri dulcis* der Officinen, wird nach der *Pharm. Bor.* gewonnen durch Destillation von 6 Th. Salpetersäure mit 24 Th. *spir. vini rectificatissimus* bis 20 Theile übergegangen sind, und Rectification des Destillats über Magnesia. Er soll möglichst säurefrei und 0,84 — 0,85 schwer sein. Gelbe Färbung würde Weinöl, grünliche freie salpetrige Säure anzeigen. Er ist, wie die folgenden, in kleinen Gläsern sorgfältig aufzuheben. Der Essigäther, *aether aceticus* oder *naphtha aceti*, wird erhalten durch Destillation von 12 Th. trocknem essigsaurem Natron mit 6 Th. Schwefelsäure und 10 Th. *spir. vini alcoholisatus*, nochmalige Cohobation, Vermischen des Produkts mit essigsaurer Kalilösung und Rectification des ausgeschiedenen Aethers über Kohle und Magnesia. Das Produkt darf keine freie Säure enthalten, muss den reinen Essigäthergeruch haben, durch wässerige Barytsalzlösungen nicht getrübt werden; kohlensaures Kali darf nicht darin zerfliessen. In Wasser darf er sich nicht ganz auflösen, was ein Zeichen von zu grossem Alkoholgehalt sein würde. Das spec. Gew. sei 0,885 — 0,895. — Salzätherweingeist, *spiritus muriatico-aethereus, spir. salis dulcis*, ist eine Lösung von dem sogenannten schweren Salzäther in Weingeist; man erhält ihn durch Destillation von 16 Th. Kochsalz, 6 Th. Braunstein, 12 Th. Schwefelsäure und 48 Th. *spir. vini*

*) Natürlich nur, weil er mit Schwefelsäure dargestellt ist.
Anm. des Uebers.

rectificatus., bis 36 Th. übergegangen sind; das Destillat wird über Magnesia rectificirt. Spec. Gew. des Produkts = 0,835 — 0,845; freie Säure soll nicht anwesend sein, und weder Silbersalz noch kohlensaures Kali (welches Chlormangan anzeigen würde) eine Trübung verursachen, letzteres auch nicht darin zerfliessen; beim Verflüchtigen darf kein Rückstand bleiben.

Das rohe Produkt der sauren Gährung heisst Essig. Man kann Essig aus allen alkoholischen Flüssigkeiten bereiten; der beste (Weinessig) wird erhalten aus schlechten Sorten Wein; Bieressig wird erhalten aus Würze, die man beide Stadien der Gährung durchlaufen lässt; Branntwein mit Zucker versetzt, Rosinenabkochung, Cider, Weintrebern u. s. w. geben alle auch Essig; die Stärke des Produkts steht natürlich im geraden Verhältnisse des Gehaltes des sogenannten Essiggutes an Alkohol und resp. an Zucker, die Reinheit richtet sich danach, ob das Essiggut viel färbende, extractive, oder sonst nicht durch die Gährung veränderliche, aber auflösliche Bestandtheile enthält. In allen Fällen ist das Essiggut mit Hefe, Sauerteig u. s. w. zu versetzen und bei 30 — 35° mit der Luft in Berührung zu lassen. Auf der Erfüllung dieser letztern Bedingung beruhen, wie schon gesagt, die sogenannten Schnellessigapparate. Der käufliche Essig ist also eine Auflösung von Essigsäure in Wasser, welche ausserdem noch Farbstoff, Extractivstoff, beim Weinessig auch noch die Säuren und Salze des Weins enthält. Auch hier kann daher der Essigsäuregehalt nicht aus dem specif. Gewichte beurtheilt werden. Es ist daher dieser Gehalt nur durch Sättigung mit Alkali zu bestimmen. Darum wird aber der Essig häufig mit Mineralsäuren verfälscht, welche indessen leicht durch Geschmack und ihre bekannten, characteristischen Reactionen zu erkennen sind. Man hüte sich dabei, die Weinsäure nicht mit Schwefelsäure zu verwechseln, prüfe also stets die Löslichkeit des Niederschlags in Säuren. Scharfe Pflanzenstoffe behalten ihre Schärfe, auch wenn man den Essig mit Alkali sättigt. Als allgemeines Reagens auf Mineralsäuren im Essig hat Kuehn den *Tartarus emetious* empfohlen. Metallische Beimengungen werden nicht leicht vorkommen, dann aber auch nicht schwer auf die gewöhnliche Weise zu erkennen sein. Weinstein ist zwar stets vorhanden, doch soll der Essig beim Abdampfen auch keinen zu grossen Rückstand lassen. In den Officinen soll sich ein reiner Essig von wenigstens einer solchen Stärke finden, dass er $\frac{1}{16}$ seines Gewichts kohlensaures Kali sättigt. Aus diesem Essig wird auf die bereits unter Essigsäure angegebene Art durch Destillation Essigsäure verschiedener Concentrationsgrade gewonnen. Den sauren, extractartigen, leicht brenzlich werdenden Destillationsrückstand nannte man sonst *sapo aceti.*

Eine ganz eigenthümliche Anwendung der Gährung macht man beim Brodbacken. Dieser technische Process beruht darauf, dass in dem in warmer Luft mit Wasser angekneteten Mehle durch die Einwirkung des Klebers

auf das Stärkmehl ebenfalls Zucker und Gummi entsteht; der erstere geht nun entweder durch Zusatz von Hefe (bei den Weissbäckereien) oder von Sauerteig (beim Brod) in eine Gährung über, welche im letztern Falle schnell zur Säurebildung hinneigt und durch die Entwicklung von Kohlensäure und Alkoholdampf in der Masse das sogenannte Gehen des Teiges bewirkt. Durch das Backen wird der Process, durch Entziehung des Wassers, unterbrochen und man hat dann eine blasse, aufgetriebene, aus unverändertem Mehl, Zucker und Gummi bestehende, im zweiten Falle auch *saure* Masse. Hat der Teig keine zähe Beimischung wie Kleber, so entweichen die Gase, ohne dass der Teig aufgeht, man kann daher aus Stärkmehl, Zucker und Hefe nur durch Zusatz von Hausenblase oder Eiweiss gehende Teige erhalten. Es ist hiernach wohl klar, dass man, wenn der Teig mit kohlensaurem Wasser (was indess wenig praktisch sein würde) oder mit solchen Salzen versetzt, die von selbst in der Hitze oder durch Einwirkung der im Teige entwickelten freien Essigsäure Kohlensäure entwickeln, das Gehen des Teiges künstlich gesteigert werden kann und möchte diess auch angehen, wenn es ohne Nachtheil für die Gesundheit oder für die andern Eigenschaften eines guten Brodes ausgeführt werden kann. Alle andern Salze, als kohlensaure Alkalien in geringer Menge, sind der Gesundheit nachtheilig, versteht sich mit Ausnahme des in gastronomischer Hinsicht unentbehrlichen Kochsalzes.]

Capitel IX.

Von der Fäulniss.

[Wenn wir unter Fäulniss jene Zersetzung verstehen, welche die dem Kreise des Lebens entrissenen Pflanzenstoffe dadurch erleiden, dass ihre Bestandtheile einfacheren Verwandtschaften zu folgen streben, so ergiebt sich daraus von selbst Folgendes: Diejenigen organischen Stoffe, deren Bestandtheile mit der grössten verhältnissmässigen Energie an einander haften und welche, als Ganzes betrachtet, schon einen sehr deutlichen chemischen Character zeigen, wie z. B. stärkere Säuren, Alkaloide, ätherische Oele, Harze faulen in der Regel schwer oder gar nicht; mit der Zahl der verschiedenen Bestandtheile wächst die Neigung zur Fäulniss; das Eintreten der Fäulniss hängt ebenfalls mehr oder weniger von den Bedingungen fast aller chemischen Action: Feuchtigkeit, atmosphärische Luft und Temperatur ab, man kann daher durch vollständige Entziehung einer dieser Bedingungen (Austrocknen, Aufbewahren im *Vacuo* oder luftleerem Wasser, Gefrieren), worauf alle Aufbewahrungsmethoden (auch das Einsalzen und in Spiritus setzen auf Wasserentziehung) beruhen, organische Stoffe ziemlich vollständig vor der Zer-

setzung schützen. An der Luft findet also die vollkommenste, von Sauerstoffabsorption und Kohlensäurebildung begleitete Fäulniss Statt. Da indessen nicht allein die Verwandtschaft der Elemente zu den äussern Einwirkungen, sondern auch untereinander hier in Frage kommt, so kann auch bei fast gänzlicher Abwesenheit der Luft durch inneren Umsatz der Bestandtheile eine langsame Zersetzung Statt finden, deren Produkte ganz andere sind, als die der eigentlichen Fäulniss. Hieher gehört die langsame Zerstörung unter Wasser, welche gewöhnlich von Infusorienbildung begleitet, aber in ihren endlichen Produkten der Fäulniss an der Luft sehr ähnlich ist, indem die vom Wasser absorbirte Luft mitwirkt. Ganz anderer Art ist die Zerstörung organischer Stoffe unter der Erde, d. h. in ziemlicher Tiefe unter der Oberfläche. Man glaubt sich jetzt berechtigt, die Braunkohlen, die Steinkohlen, und die verschiedenen fossilen harz- und ölartigen Stoffe (Asphalt, Retinit*), Steinöl u. s. w.) als Produkte einer solchen Zersetzung anzusehen. Es ist hier nicht der Ort auf die Begründung dieser Ansichten näher einzugehen und es wird zweckmässiger sein, diese Classe von Körpern der Oryktognosie und Mineralchemie zu überlassen. Nur die einfacheren unter ihnen, die fossilen Harze und Oele, werden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung einige Bemerkungen erfordern. — Was nun also zunächst die eigentliche Fäulniss anlangt, so wissen wir über den Process selbst nur, dass Sauerstoff absorbirt, Kohlensäure und je nach der Zusammensetzung des Körpers auch noch andere Gasarten, Kohlenwasserstoff, Ammoniak, Schwefelwasserstoff u. s. w. entwickelt werde, welche die Ursachen des übeln Geruches sind; die Zersetzung ist zuweilen so heftig, dass sie von Erhitzung begleitet ist; dabei wird das Residuum immer kohlereicher, verwandelt sich in extractartige Masse, Humin, Quellsäuren, Kohle und bildet so, indem das Wasser die Salze fortspült, dagegen anorganischer Staub, Verwitterungsreste der Felsarten u. s. w. sich beimengen, die sogenannte Dammerde oder den Humus. Diesem Humus bleiben nun einerseits wenige zerstörbare Pflanzenstoffe, als Harz, Wachs u. s. w. in verschiedener Quantität beigemengt, anderntheils verbindet sich die negative Form des Humins und die Quellsäuren mit den sich vorfindenden Basen zu Salzen. Die sogenannte Kohle der Dammerde (Humuskohle) scheint nichts weiter zu sein, als indifferentes Humin, da sie in Luft und Wasser allmählig auflöslich und in Alkalien zu Huminsäure wird. Ueber die Huminsäure und die Quellsäuren ist hier nur noch Einiges aus später bekannt gewordenen Untersuchungen von Berzelius und Hermann nachzutragen. Alle diese Säuren lassen sich aus der Dammerde zum Theil schon durch Wasser ausziehen, vollständiger durch Alkalien. Die durch

*) Der Bernstein ist gewiss kein Produkt, sondern nur ein Ueberrest. Anm. des Uebers.

Wasser ausgezogene **Huminsäure** reagirt nicht sauer, wie die durch Säuren aus alkalischer Lösung gefällte, sonst aber verhalten sich beide gleich auf die S. 90 erwähnte Weise. Indessen lässt sich die Huminsäure aus der Dammerde schwerlich so rein erhalten, wie durch die künstliche Bereitung. — Die Quellsäuren, deren künstliche Bildung durch Salpetersäure bereits erwähnt worden ist, und welche sich durch ihren Stickstoffgehalt auszeichnen, scheinen stets mit dem Humin vorzukommen, wenigstens findet sich **Quellsäure** in dem wässerigen Extracte der Dammerde und des vermoderten Holzes. Die **Quellsatzsäure** ist nur ein Produkt von der Einwirkung der Luft auf die Quellsäure. Wie man diese Säure aus den eisenoxydreichen Absätzen der Quellen darstellt, ist S 91 erwähnt, daselbst auch ihr Verhalten beschrieben worden. Hermann fand in der Quellsäure 40,24 C, 7,69 H, 7,5 N, 44,57 O = $C_7 H_{16} N_1 O_6$, Atomgewicht 1323,3, Sättigungscapacität 7,56. Berzelius fand für die beiden letztern Verhältnisse durch Untersuchung der Salze 1333,4 und 7,5. — Die Quellsatzsäure scheint sich nach Berzelius als eine aus Quellsäure und einem Zersetzungsprodukt zusammengesetzte Säure betrachtet werden zu können. Sättigt man frisch gefällte Quellsatzsäure mit Kali, digerirt die Lösung mit Alaunerdehydrat, so wird letzteres braun und aus der Lösung fällt essigsaures Kupferoxyd reines quellsaures Kupfer. Diese und ähnliche Erscheinungen würden sich jedoch auch durch eine Verbindung der Quellsatzsäure und Quellsäure erklären lassen. Man erhält die Quellsatzsäure übrigens auf die angegebene Art in zwei Abänderungen, von denen die eine in Alkohol und Wasser löslicher ist, als die andere und nur die erste die oben angegebenen Resultate (Abscheidung von Quellsäure) giebt, sonst verhalten sich beide gleich; durch Salpetersäure scheinen sie sich in Quellsäure überführen zu lassen. Hermann fand in der Quellsatzsäure 62,57 C, 4,80 H, 15,00 N, 17,63 O = $C_{14} H_{14} N_3 O_3$; Atomgewicht 1722,9, Sättigungscapacität 5,8; Berzelius fand 1698,0 und 5,9. Als die beiden Hauptprodukte der Fäulniss unter Wasser sind anzusehen der sogenannte **Schlamm**, dessen Constitution ganz der Dammerde gleich ist, und der **Torf**; dieser enthält ausser unzerstörten Pflanzenresten, Harz, Wachs, verschiedenen löslichen und unlöslichen Salzen auch eine brennbare, dunkelbraune Substanz in grosser Menge, welche sich durch Alkalien ausziehen lässt und von dem Humin dadurch unterscheidet, dass die alkalische Lösung bei gewisser Concentration gelatinirt

[Wir haben nun nur noch kurz jener harzigen und öligen fossilen Stoffe zu gedenken, welche eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit den natürlichen Harzen und Oelen zeigen, aber, wie gesagt, nur in der Oryktognosie speciell beschrieben werden können. Von ihnen sind der **Retinit** oder **Retinasphalt** der Braunkohlenlager, der fossile **Copal** von Highgate-Hill nicht unwahrscheinlich mit demselben Rechte für natürliche Harze zu

halten, wie Bernstein; auch sie bestehn aus mehrern Harzen und verhalten sich in jeder Hinsicht wie Harze; in ihre Zusammensetzung geht Sauerstoff in einiger Menge ein, obgleich schon hier das Vorwalten des Kohlenstoffs bemerkbar wird. Ihnen am nächsten kommt der Asphalt oder das Judenpech, eine pechschwarze, elektronegative Masse, welche sich durch Alkohol und Aether in mehrere Theile zerlegen lässt. Der in Alkohol und Aether unlösliche, aber in Steinöl lösliche Theil ist der beträchtlichste, er schmilzt bei 300° ohne zersetzt zu werden. Boussingault hat ihn Asphaltène genannt und $= C_{20} H_{32} O_3$ gefunden. Dasselbe Asphalten kommt auch vor in dem sogenannten Bergtheer, welcher eine Auflösung von Asphalten und einem gelben Harze in einem eigenthümlichen, mit Wasser übergehenden, ätherischen Oele ist. Dieses Oel, Petrolène von Boussingault genannt, ist blassgelb, vom characteristischen Asphaltgeruche, leichter als Wasser, kocht bei 280°, brennt leicht, löst sich leicht in Aether und hat dieselbe Zusammensetzung wie das Terpentinöl; das Asphalten lässt sich daher als Petrolenoxyd betrachten. — Eine Substanz von mehr fettartigen Eigenschaften, d. h. geruch- und geschmacklos, schmelzbar, brennbar, unverändert destillirbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Oelen findet sich in den als Bergtalg, Hatchetin, Schererit, Ozokerit, Idrialit (mit Quecksilberfahlerz), Naphthein u. s. w. beschriebenen Fossilien. Alle diese Substanzen enthalten keinen Sauerstoff; das Verhältniss von C : H wird aber verschieden angegeben. Trommsdorff fand einen Bergtalg $= CH$; der Ozokerit, welcher in seiner Eigenschaft mit dem Wachs übereinkommt, sich auch zu Kerzen benutzen lässt, ist nach Magnus und Malaguti $= CH_2$; das Idrialin endlich, d. h. jener krystallinische Stoff, welcher sich bei Erhitzung des Idrialits sublimirt, und welches auch durch Kochen des Idrialits mit Terpentinöl ausgezogen werden kann, ist nach Dumas $= C_2 H_3$; letzterer Stoff löst sich nur in kochendem Terpentinöl und wird von Schwefelsäure mit characteristischer dunkelblauer Farbe aufgelöst. Mit dem Ozokerit kommt nach Johnston in der Zusammensetzung überein das sogenannte fossile Caoutchouc oder elastische Erdpech, welches in seinen Auflösungsverhältnissen sich sehr dem Caoutchouc nähert, aber an Aether und Terpentinöl im Kochen ein gelbbraunes nicht elastisches Harz abgiebt, während eine ebenfalls nicht elastische graue Masse zurückbleibt. Der für uns wichtigste aller dieser Stoffe ist das Steinöl (Naphtha, *Petroleum*). Es kommt an verschiedenen Stellen der Erde mit Quellwasser hervor und schwimmt dann auf der Oberfläche des Wassers. Am caspischen Meer bei Baku kann fast überall ein solcher Naphthabrunnen gegraben werden. Am reinsten sind die Naphtha von Baku, von Monte Ciaro, weniger rein das Steinöl aus Birma, von Tegernsee, von Amiano u. s. w. Durch Destillation von Steinkohlen wird eine dem Steinöl ganz gleiche Flüssigkeit

(Steinkohlenöl) gewonnen; wie denn überhaupt die Erscheinungen, welche die Steinkohlen bei trockner Destillation zeigen, auf ihrem Gehalte an solchen harzigen und öligen Produkten beruhen. Je reiner die Naphtha, desto weniger gefärbt, desto leichter ist sie (man hat sie von 0,75 bis 0,85 spec. Gew.) und desto weniger Rückstand lässt sie bei Destillation mit Wasser. Nicht selten kommt das weiterhin zu erwähnende Paraffin darin vor, welches dann bei 75—79° übergeht und krystallinisch erstarrt; ein Umstand, der sehr gegen die hier angenommene Entstehungsweise des Steinöls spricht. Der flüchtigste Theil der Naphtha, welcher bis mit 70° übergeht, hat ein spec. Gew. = 0,753. An der Luft verändert sich das Steinöl nicht. Es brennt ganz ruhig; ein Gemenge von Steinöldampf und Sauerstoff verpufft durch den elektrischen Funken. In glühenden Röhren zersetzt sich das Steinöl und man erhält dabei eine ähnliche bei 350° in Krystallen sublimirbare Substanz, wie bei Zersetzung von Alkohol- und Aetherdampf. Steinöl löst sich nicht in Wasser, ist aber mit absolutem Alkohol, Aether und Oelen in allen Verhältnissen mischbar. Es wirkt als Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Jod, viele Harze u. s. w. Chlor wirkt unter Salzsäureentwicklung und Bildung einer öligen Verbindung zersetzend. Alkalien wirken nicht auf Steinöl, Säuren wenig; selbst Kalium verändert sich nicht darin. Die Naphtha ist jedenfalls ein Gemenge verschiedener flüchtiger Oele oder vermag sich durch Zersetzung in der Hitze stets in neue Produkte verschiedener Flüchtigkeit und Schwere zu zerlegen; es ist nämlich nach den Untersuchungen von Hess nicht wohl möglich, bei Destillation von Steinöl (welche von 20° an bis 215° und höher kochende Produkte liefert) zu Destillationsprodukten von constantem Siedepunkte zu kommen. Nach Saussure, Dumas, Blanchet und Sell bestehen die Naphthen verschiedenen spec. Gewichts und Kochpunkts aus $C_3 H_2$. Das spec. Gew. des Dampfes der bei 70° kochenden Naphtha fand Dumas und Saussure 2,833, was mit jener Formel übereinstimmt. Hess hat jedoch neuerdings zu zeigen versucht, dass alle hier vorkommenden verschiedenen Produkte, auch die Steinkohlennaphtha ohne Unterschied isomerisch und = CH_2 seien. Die Entscheidung darüber bleibt nähern Untersuchungen noch vorbehalten.]

Vierter Abschnitt.

Von der Zerstörung der Pflanzenstoffe durch Hitze.

[Hohe Temperaturen verstärken bekanntlich die meisten Elementarverwandtschaften, um so mehr, je einfacher sie sind, sie schwächen aber im Allgemeinen die Verwandtschaften zusammengesetzter Körper; dabei hat die mehr oder minder grosse Neigung der Körper, Gasgestalt anzunehmen,

bedeutenden Einfluss. Es ist hieraus von selbst erklärlich, wie sehr durch Erhöhung der Temperatur das natürliche Bestreben der organischen Stoffe, sich zu zersetzen und einfachere Verbindungen zu produciren, unterstützt werden muss. Geschieht die Erhitzung an der Luft, so tritt die überwiegende Verwandtschaft des Sauerstoffs hinzu und das Resultat der dann in der Regel mit Feuererscheinung verbundenen Zersetzung ist allemal zuletzt (unter günstigen Bedingungen) vollkommene Verbrennung des Kohlen- und Wasserstoffs zu Kohlensäure und Wasser, wobei überschüssige Kohle und und Salze als Asche zurückbleiben, Stickstoff, wenn er da war, frei entwickelt wird. Wird aber die Luft ausgeschlossen, so kommen nur die im Körper selbst vorhandene Stoffe und ihre gegenseitige Verwandtschaft in Frage. Was von diesen bei der gegebenen Temperatur eine flüchtige Verbindung zu bilden vermag, wird diess thun, bei höhern Temperaturen werden neue Verbindungen überdestilliren, bis zuletzt Kohle übrig bleibt. Es ist zu vermuthen, dass für bestimmte Temperaturen diese Produkte bei demselben Stoffe ziemlich einfach ausfallen, wir pflegen jedoch immer nur das Gesammtresultat zu untersuchen, welches sehr complicirt ist. Nur von der genauen Betrachtung bestimmter Temperaturgrenzen ist eine vollständigere Kenntniss der Produkte trockner Destillation, denn so nennt man diesen Zersetzungsprocess, zu erwarten. Da die verschiedenen Körper in ihrer Zusammensetzung so sehr variiren, müssen sie auch verschiedene Produkte geben, es lässt sich daher wenig Allgemeines sagen. Die erste Wirkung ist allemal Entwicklung von Wasser welcher mehr oder weniger schnell eine braune und schwarze Färbung der Substanz folgt. Bricht man hier ab, noch ehe die Entwicklung brennbarer Gase anfängt, so ist die Substanz geröstet und unterscheidet sich von der frischen namentlich durch braune Farbe, brenzlichem Geruch und Geschmack, Verlust des Wassers; vorhandenes Stärkmehl hat sich in Gummi, Zucker in Caramel verwandelt u. s. w. Geht aber die Erhitzung weiter, so schmilzt der Körper endlich, geräth ins Kochen und dieser Destillationsprocess geht bei immer steigendem Kochpunkte des Rückstandes fort, bis bei Glühhitze endlich nur Kohle bleibt. Ausser Kohle und den sich entwickelnden Gasen findet man in der Vorlage dann regelmässig ein (durch Essigsäure) saures, bei stickstoffigen Körpern jedoch von Ammoniaküberschuss selbst alkalisches Wasser, auf welchem sogenanntes Brenzöl schwimmt. Ausser diesen allgemeinen Resultaten werden hier und da noch krystallinische Sublimate u. s. f. beobachtet, und nur der erwähnten Flüssigkeiten kann man sehr verschiedene Verbindungen abscheiden. Wir werden im Folgenden erst die allgemeinen Produkte und dann die wichtigeren der speciell untersuchten abhandeln, wobei wir indess bemerken, dass diejenigen Produkte, welche manche Körper (namentlich organische Säuren) nur dadurch liefern, dass sie Kohlensäure oder Wasser verlieren, grössten-

theils schon an den gehörigen Orten abgehandelt sind, wie z. B. die gesammten Brenzsäuren, das Melanochin u. s. w. Dieses Zerfallen in Kohlensäure und einen flüchtigen Stoff, aus welchen man bekanntlich die Zusammensetzungsweise organischer Substanzen hat deduciren wollen, findet nun ganz besonders Statt bei Gegenwart von Basen, vorzüglich Kalk. Bei den Fettsäuren, der Valeriansäure, Bernsteinsäure u. s. w. haben wir der auf diese Art entstehenden Körper: *Succinon*, *Valeron*, *Oleon*, *Stearon*, *Margaron*, *Campher* bereits gedacht; eine ausführlichere Betrachtung wird aber das Aceton nöthig machen. Am ausführlichsten untersucht sind die Destillationsprodukte des Holzes, der Steinkohlen, der Oele, der Harze und der essigsauren Salze.

Nach dem Vorhergegangenen zerfällt dieser Abschnitt von selbst in folgende Kapitel: 1) Von den Brenzölen und ihren Bestandtheilen; 2) von den wässerigen Destillaten und ihren Bestandtheilen; 3) von den gasförmigen Produkten der trocknen Destillation; 4) von der Kohle; 5) von der Verbrennung an der Luft.]

Capitel I.

Von den Brenzölen und ihren Bestandtheilen.

1) Im Allgemeinen.

[Bei jeder trocknen Destillation geht ein auf dem Wasser in der Vorlage schwimmendes Oel über, welches von anfänglicher Farblosigkeit und Dünnflüssigkeit mit dem Wachsen der Temperatur alle Grade der Farbe und Consistenz bis zur schwarzen, pechartigen Masse durchläuft. Dabei lösen sich die späten Antheile in den ersten auf, so dass das Ganze ein braunes Oel darstellt. Dieses gemischte Brenzöl lässt, für sich destillirt, ebenfalls anfänglich ein farbloses Destillat übergehen, bis wieder dieselben Erscheinungen wie vorhin eintreten. Bei jeder Destillation erhält man neuen kohligen Rückstand. Mit Wasser destillirt giebt jedoch solches Brenzöl ohne weitere Zersetzung ein wenig gefärbtes Oel und ein nicht flüchtiges schwarzes Pech. Jenes nennt Berzelius im Allgemeinen Brandöl (*Pyrelain* und *Pyrostearin*) letzteres Brandharz (*Pyrretin*); beide sind immer noch Gemenge verschiedener Verbindungen. — Das Brandöl ist im Allgemeinen dünnflüssig, wenig gefärbt, von unangenehmem (brenzlichem) Geruch und brennendem Geschmack, mit russender Flamme brennbar. An der Luft (so auch durch Salpetersäure, Eisenoxydsalze u. s. w.) geht es zum Theil unter Sauerstoffabsorption in ein schwarzes Harz über, zum Theil nicht; in Aether und Oelen ist es stets leicht löslich, mit Schwefelsäure verbindbar; Caoutchouc wird

von Brandöl aufgelöst. Weiterhin werden mehrere im Brandöle aufgefundene Stoffe vorkommen. Das Brandharz hat die Eigenschaft, sich mit der zugleich übergehenden Essigsäure zu verbinden und dadurch saure Reaction zu erhalten, welche natürlich dann nicht Statt findet, wenn keine Essigsäure vorhanden oder doch durch Ammoniak gesättigt ist. Das von Oel völlig befreite Brandharz ist Pech, d. h. schwarz, glänzend, fest, spröde, schwerer als Wasser, leicht in der Wärme erweichend und schmelzend. Durch langes Kochen mit Wasser verliert es die ganze Essigsäure, wird aber dabei selbst unter Bildung einer bräunlichen Lösung (welche Essigsäure und Brandharz enthält) allmählig verändert, so dass man zuletzt ein dunkelbraunes Pulver von dem Verhalten des Humins hat, welches sich gar nicht mehr in Alkohol löst. In Alkohol löst sich Brandharz bis auf ein dunkelbraunes, neutrales, unschmelzbares, aber bei trockner Destillation Brandharz und eine sehr leicht verglimmende, Silbersalze reducirende Kohle gebendes Pulver, welches sich in Aetzkali löst und wie Humin verhält. Die alkoholische saure Brandharzlösung giebt durch Kochen mit Kalk Harzkalk, aber ohne die saure Reaction zu verlieren. Aether zerlegt das Brandharz in verschiedene Harze. Kohlensaures Natron zerlegt das Brandharz ebenfalls in mehrere andere, deren Verbindungen mit Natron in Alkohol theils löslich, theils unlöslich sind, theils beim Erkalten gelatiniren. Alle diese Harze sind sauer und werden durch Kochen mit Wasser verändert. Durch abermalige Destillation für sich giebt das saure Brandharz wieder saures Wasser, ein neues gelbes Brandöl und ein nicht saures, weiches, nur zum Theil in Alkohol lösliches Brandharz.

Der Theer, welcher durch Destillation von Holz (besonders harzreichem Coniferenholz) und von Steinkohlen im Grossen gewonnen wird, ist nichts anders als eine Auflösung von Brandharzen in Brandölen. Der Holztheer enthält seiner Darstellungsweise nach ausserdem noch unzersetztes Colophon und Terpentinöl (Kienöl), so wie Essigsäure; er lässt sich mit Wasser zu einer gelben sauren Flüssigkeit (*Aqua picea*) anrühren, giebt durch Destillation mit Wasser Pechöl, d. h. ein Gemenge von Kienöl, Brandöl und etwas Brandharz und hinterlässt Pech, d. h. Brandharz mit etwas Colophon gemengt. Einen besonders dünnen und ölreichen Theer giebt die Birkenrinde. Der Steinkohlentheer ist nicht sauer, sondern alkalisch, da er Ammoniak enthält, auch er giebt bei Destillation mit Wasser ein gelbes Brandöl (Steinkohlentheeröl), welches in jeder Beziehung dem Steinöl sehr ähnlich, auch damit nach Hess gleich zusammengesetzt ist. Dasselbe hat ein spec. Gew. von 0,77 bis 0,9, kocht sehr leicht, löst Caoutchouc auf, giebt mit Schwefelsäure unter Abscheidung eines ätherartigriechenden Oels eine rothe Lösung und bildet damit eine zusammengesetzte Säure mit löslichem Barytsalze. Es enthält gewöhnlich Naphthalin aufgelöst. — Aus diesen beiden Theerarten hat man nun eine ziemliche Anzahl von Produkten dar-

gestellt, welche sich vielleicht nicht alle schon fertig gebildet trocken vorfinden, und welche zum Theil wie z. B. Paraffin und Eupion nicht blos bei Destillation des Holzes, sondern in den meisten Fällen trockner Destillation gebildet werden. Besonders Reichenbach und Runge haben sich mit diesen Produkten beschäftigt.]

2) Produkte aus dem Holztheer.

1) Paraffin (Christison's Petrolin). Diese Substanz kommt sehr häufig in den theerartigen Produkten der trocknen Destillation vor und auch in manchen Sorten Steinöl (von Rangoon und Tegernsee). Es lässt sich isoliren theils durch Destillation und durch Auflösen des paraffinreichsten, dicken, mit Krystallschuppen erfüllten Destillats in vielem Alkohol, wobei das Anfangs mit aufgelöste Paraffin später wieder niederfällt, theils durch Behandlung mit Schwefelsäure bei 60—100°, welche das Paraffin nicht zerstört. Durch Krystallisation aus heissem Alkohol wird es gereinigt. Es bildet farblose, glänzende, geruch- und geschmacklose, fettig anzufühlende Nadeln und Blättchen von einem spec. Gew. = 0,87, erweicht zwischen den Fingern, schmilzt bei 43,75°, erstarrt beim Erkalten nicht krystallinisch, sublimirt ohne Veränderung, ist schwer entzündlich, löst sich sehr leicht in Aether und Oelen, lässt sich mit Fett, Wachs und Colophon zusammen schmelzen. Säuren, Alkalien, Chlor, Kalium wirken nicht darauf. Nach Jules Gay-Lussac besteht das Paraffin aus 85,7 C, 14,3 H = CH_2, das spec. Gew. des Dampfes ist noch nicht bestimmt. — Trommsdorff hat eine fossile Substanz (aus Torf) analysirt, welche bis auf den viel höheren Schmelzpunkt fast ganz mit Paraffin übereinkam, aber aus 92,3 C, 7,7 H bestand — Eigenthümlich ist das von Wöllner unter den Destillationsprodukten des Weissbuchenholzes gefundene braune, wirklich verseifbare Fett.

2) Kreosot (*Creosote*). Diese Substanz wurde etwas später als die vorige ebenfalls von Reichenbach entdeckt. Sie findet sich nicht blos im Theer, sondern in geringer Menge auch im Holzessig. Zu ihrer Darstellung, welche am besten aus dem Theer geschieht, aber stets sehr umständlich ist, hat man eine Menge von Verfahrungsarten angegeben, welche hier nicht alle aufgeführt werden können, um so weniger, da das Kreosot zwar officinell, aber doch nie vom Apotheker selbst darzustellen ist. Reichenbach selbst destillirte von dem Theer etwas über die Hälfte ab, destillirte darauf das Destillat, oder wenn es mehrere Schichten bildete, nur die unterste Schicht, vorsichtig um, that die Antheile des Uebergehenden, welche auf Wasser schwammen, weg und bearbeitete nur die schwereren, welche aber noch kein Paraffin enthielten, weiter. Die erhaltene Flüssigkeit wurde durch Schütteln mit kohlensaurem Kali von Säure befreit und dann mit derselben

Vorsicht umdestillirt wie vorhin; nun wurde durch verdünnte Phosphorsäure das Ammoniak weggenommen, das Oel mit Wasser gewaschen, über Phosphorsäure umdestillirt, das Destillat mit Kalilauge geschüttelt, wobei sich abermals Eupion abschied, die Lösung zum Kochen erhitzt, nach dem Erkalten durch Schwefelsäure gefällt, das ausgefällte Kreosot gewaschen, wieder in Kali gelöst und so fort, so lange es sich durch Kali braun färbte, zuletzt wurde es noch über etwas Kalihydrat rectificirt. Von den vorgeschlagenen Vereinfachungen dieser Methode führen wir nur folgende an: Hübschmann destillirt Theer für sich (wobei er die Gasentwicklung durch etwas Sand befördert), thut die ersteren Antheile des Destillats bei Seite, bis Tropfen erscheinen, welche schwerer, als Wasser sind, und destillirt dann weiter bis zu beginnendem Schäumen; das Destillat wird mit seinem doppelten Volumen Wasser, welches durch Schwefelsäurezusatz schwerer gemacht worden ist, als das Oel, einige Minuten gekocht, dann das aufschwimmende Oel wieder wie vorhin der Theer behandelt und so nochmals. Die letzte Reinigung geschieht mit Kali, wie bei Reichenbach. [Simon verfährt, mit Anwendung einer kupfernen Destillirblase, Anfangs eben so, sättigt aber gleich das erste kreosothaltige Destillat mit Kali, destillirt es mit Wasser nochmals, wobei wieder nur die schweren Antheile aufgesammelt werden. Das Destillat wird in Kalilauge gelöst, das ausgeschiedene Eupion abgenommen. Die Lösung mit Wasser verdünnt und unter Ersatz des Wassers destillirt, so lange noch Eupion übergeht, dann mit Schwefelsäure versetzt und weiter destillirt, wobei anfangs eupionhaltiges, dann reines Kreosot übergeht; das zurückbleibende Kreosotkali wird weiter durch Schwefelsäure zersetzt und weiter destillirt. Die gesammten Produkte werden erst mit dem übergegangenen Wasser und dann noch einmal für sich umdestillirt. — Cozzi destillirt den Theer wie vorhin, sondert die schwere kreosotreiche Flüssigkeit ab, lässt sie mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit stehen, destillirt sie wieder, wobei er die Dämpfe durch Schwefelsäure streichen lässt und lässt das Produkt drei Tage an der Luft stehen, destillirt abermals und wiederholt diess noch dreimal. Das Eupion wird auf diese Art verharzt (was sich vielleicht durch Braunstein beschleunigen liesse) und abgeschieden. — Calderini sättigt den Theer vorläufig mit Kalk. — Korne erhielt aus dem Theer des Torfs eine besonders reiche Ausbeute Kreosot (aus 1 Pfund über 2 Loth); er schied es erst durch Destillation von Essigsäure und Eupion, liess das Naphthalin auskrystallisiren (welches an Holzessig in der Hitze noch mehr Kreosot abgiebt) und behandelte das Produkt weiter wie Reichenbach.] Wenn das Kreosot sich noch an der Luft färbt, so muss man es umdestilliren und zwar, nach Hübschmann, nach vorgängiger Digestion mit etwas Kali. — Das Kreosot bildet eine ölige, klare, farblose, neutrale Flüssigkeit von beissendem Geschmack und Rauchgeruch, es ätzt die Oberhaut, bricht

des Licht stark (wird auch zu Füllung achromatischer hohler Linsen benutzt), ist schwerer als Wasser, kocht bei 203°, befleckt Papier vorübergehend, brennt schwer, zersetzt sich in glühenden Röhren in Naphthalin, Kohle und ein eigenes Fett. Es wird nicht an der Luft, aber durch leicht reducirbare Substanzen und Salzbilder verharzt, explodirt mit Salpetersäure, oxydirt Kalium und Natrium und löst die gebildeten Oxyde auf. Es ist mit Alkohol, Aether, Oelen in allen Verhältnissen mischbar, in Wasser ein gutes Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, viele Pflanzensäuren, Borsäure, Kupferoxyd, viele Salze (namentlich essigsaure und Chlorcalcium), Alkaloide, Kampher, Harze u. s. w., löst aber durchaus nicht Zucker, Gummi, Stärke und Caoutchouc. Von Schwefelsäure wird es roth gefärbt, von verdünnten Säuren und Essigsäure gelöst; mit Kali giebt es eine krystallisirbare Verbindung, welche sich mit schwefelsaurem Kali zu einem Doppelsalze verbindet, eben so mit Natron, Kalk und Baryt geben nur schmierige, eintrocknende Massen. Kreosot coagulirt Eiweiss und Blutfarbestoff, worauf wahrscheinlich seine sehr conservirende Kraft beruht. Man kann Fleisch mit Kreosot förmlich räuchern. Nach Liebig besteht es aus 75,56 C, 7,78 H, 16,66 O = C, H, O *).

3) Eupion wird bei jeder trocknen Destillation erhalten; vorhin ist dessen bereits mehrmals Erwähnung geschehen. Es scheidet sich aus den Brandölen zugleich mit dem Paraffin durch Behandlung mit Schwefelsäure aus, trennt es dann vom Paraffin durch Destillation mit Schwefelsäure und Salpeter (wobei zugleich andere Oele zerstört werden) und reinigt es durch wiederholte abwechselnde Behandlung mit Schwefelsäure und Kalilauge, bis es sich nicht mehr färbt, und auf Kalium selbst im Kochen nicht mehr wirkt. Zuletzt wird es über Chlorcalcium rectificirt. Nach Reichenbach sollen die mittleren Destillationsprodukte des Rüböls das meiste Eupion enthalten. Hess ist der Ansicht, dass das Eupion bei Behandlung aller Brandöle (welche bekanntlich nach ihm, so wie das hieher gerechnete Steinöl, alle der Formel CH_2 oder C_6H_{12} entsprechen) mit Schwefelsäure unter Bildung von Kohlensäuren und schwefliger Säure entstehn. Er fand sowohl das nach Reichenbach (aber aus Hanföl), als das von ihm selbst mit denselben Eigenschaften durch Behandlung von Steinöl mit Schwefelsäure dargestellte Eupion

*) Das Kreosot hat sich neuerdings sehr grosse Anwendung als Blutstillendes nicht allein, sondern auch als inneres Mittel zu verschaffen gewusst. Die officinelle Form ist die verdünnte wässerige Lösung (*Aqua creosoti*), deren Stärke nicht überall gleich ist. Reines Kreosot würde zu ätzend wirken. Jedenfalls würde das Kreosot als conservirendes und lösendes Mittel bedeutendere Anwendung finden, wenn es nicht der schwierigen Darstellung wegen zu theuer wäre. Anm. des Uebers.

aus 83,57 C und 16,41 H zusammengesetzt = $C_5 H_{12}$ *). — Das Eupion ist farblos, wasserhell, geschmacklos, von angenehmem Blumengeruch, ausserordentlich leichtflüssig, von einem spec. Gew. = 0,655; kocht bei 47° (worin sich jedoch bedeutende Abweichungen finden) brennt mit heller Flamme, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in absolutem Alkohol, Aether und Oelen. Es löst Schwefel und Phosphor wenig, Salze, Alkaloide, Harze gar nicht, verändert Kalium nicht. Mit Brom und Chlor verbindet es sich ohne Zersetzung; in Alkalien löst es sich nur in Gesellschaft von Kreosot; Naphthalin, Kampher, Wallrath, Wachs, Paraffin, Copaivabalsam, Piperin und Caffein lösen sich darin auf; Caoutchouc wird nur aufgequellt. An der Luft soll es sich verharzen. Concentrirte Säuren u. s. w. wirken nicht ein.

4) Picamar erhält man (nach Reichenbach), wenn bei Destillation von Laubholztheer (welcher am reichsten daran ist) nur die letzte Hälfte des Destillats von 0,9 — 1,15 spec. Gew. aufgesammelt, in 8 Th. Kalilauge von 1,16 gelöst, einige Tage stehen gelassen und dann die angeschossene Kaliverbindung durch Umkrystallisiren aus Kalilauge gereinigt und durch Destillation mit Salzsäure zersetzt wird. — Es riecht schwach, schmeckt bitter, ist farblos, ölig, schwerer als Kreosot, kocht bei 270°, löst sich sehr wenig in Wasser, aber sehr leicht in absolutem Alkohol, Aether, Oelen, Schwefelsäure, Essigsäure, Alkalien. Verdünnte Säuren lösen es nicht auf; Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, Borsäure, Harze, Kampher, Alkaloide, Kreosot werden vom Picamar aufgelöst; Caoutchouc nicht, Fette wenig; Blutwasser wird pulverig gefällt. Das Picamar oxydirt Kalium, fällt Goldchlorid blau und reducirt salpetersaures Silber. Es verbindet sich mit den Alkalien und Erden zu krystallisirbaren, durch Wasser und Kohlensäure zersetzbaren Verbindungen. Das Picamar ist das bittere Princip aller Theerarten. Die Krystallisirbarkeit seiner Kaliverbindung, so wie seine geringere Löslichkeit in verdünnter Essigsäure lassen es leicht von Kreosot scheiden.

5) Kapnomor. Auch diesen Körper fand Reichenbach in dem Theile des Theerdestillats, welcher in Wasser untersinkt. Das Oel wird mit Kalilauge von 1,2 behandelt, die vom Ungelösten getrennte Flüssigkeit kurze Zeit gekocht, abgekühlt, durch Schwefelsäure gefällt, das Gefällte mit Aetzkali destillirt, das blassgelbe Destillat wieder in Kalilauge gelöst und so noch dreimal verfahren wie vorhin, nur mit immer schwächerer Kalilauge. Da die Auflöslichkeit des Kapnomors in Kali nur von den begleitenden Stoffen vermittelt wird, so kommt man zuletzt auf einen Punkt, wo Alles gelöst wird; der letzte ungelöst gebliebene Antheil ist dann die kapnomorreichste Flüssigkeit. Man reinigt sie durch Schütteln mit Kalilauge von 1,2 noch von an-

*) Ein unreines Eupion fand Laurent nahe = CH_2.
Anm. des Uebers.

hängendem Kreosot, destillirt und prüft, ob sich bei Erhitzung mit Schwefelsäure Eupion abscheidet. Die schwefelsaure Kapnomorlösung wird mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak gesättigt, filtrirt und destillirt. Es geht erst Ammoniak und Wasser, zuletzt ein Oel über, welches wieder in Schwefelsäure gelöst und wie vorhin behandelt, zuletzt noch mit Kalilauge gewaschen und noch einigemal so rectificirt wird, dass man den Kochpunkt nicht über 185° und das spec Gew. des Destillats nicht über 0,98 steigen *lässt*. Das reine Kapnomor muss angenehm gewürzhaft riechen und sich mit Salzsäure nicht blau färben. Es schmeckt erst nach einiger Zeit stechend, ist leichter als Wasser, farblos, wasserhell, stark lichtbrechend, neutral, bei 185° ohne Veränderung destillirbar, ohne Rückstand verbrennlich aber schwer entzündlich. In Wasser löst es sich wenig und löst umgekehrt etwas Wasser auf, in Alkohol, Aether und Oelen löst es sich gut; es wirkt ziemlich auf dieselben Stoffe lösend, wie Kreosot, aber auch auf Caoutchouc und Indigblau. Von Chlor, Brom und Jod wird es zersetzt, von Kalium und Natrium kaum, von Alkalien, Erden, reducirbaren Metalloxyden gar nicht afficirt. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine sich in der Hitze, aber nicht durch Basen oder Wasser zersetzbare purpurrothe Verbindung; es verbindet sich mit sauren schwefelsauren Salzen, daher man wohl eine Kapnomorschwefelsäure annehmen kann. Salpetersäure giebt mit Kapnomor Oxalsäure, Pikrinsalpetersäure u. s. w.

6) Cedriret. Wenn man nach Reichenbach rectificirtes Theeröl von Buchenholz mit kohlensaurem Kali von Essigsäure befreit, dann in conc. Kalilauge auflöst (wobei sich Eupion und Kapnomor abscheiden), die Lösung mit Kali sättigt, das ausgeschiedene Oel entfernt, die Flüssigkeit aber destillirt und das ölige Destillat von da an aufgesammelt, wo es schwefelsaures Eisenoxyd roth zu fällen beginnt. Aus dem gesammelten Destillate scheiden schwefelsaures Eisenoxyd, chlorsaures Kali und Weinsäure rothe Krystallnadeln ab, welche sehr verbrennlich, nicht schmelzbar, aber in der Hitze leicht zersetzbar, in reiner Schwefelsäure mit indigblauer Farbe löslich, in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Oelen und Paraffin unlöslich sind. Von Salpetersäure wird das Cedriret zerstört, von Kreosot mit Purpurfarbe gelöst; die Lösung wird durchs Sonnenlicht zersetzt, von Alkohol krystallinisch gefällt.

7) Pittakall. Diese schon von Barthe und Laurent wie es scheint im Steinkohlentheer beobachtete Substanz ist in dem schwereren Theile des Brandöldestillats dadurch erkennbar, dass dasselbe, von Säure befreit und in Alkohol gelöst, von Barytwasser schön blau gefärbt wird. Rein ist es dem Indig ähnlich, nimmt auf dem Striche Metallglanz an, schmeckt nicht, riecht nicht, ist nicht flüchtig, enthält Stickstoff. In Wasser lässt es sich nur aufschlämmen, nicht lösen; mit Alkalien kann man es ohne Veränderung

kochen, Säuren lösen es mit röthlichem Stich, aber nur aus Essigsäure kann es durch Alkali wieder rein blau gefällt werden; mit Alaunerde und Zinkoxyd giebt das Pittekall sehr dauerhafte und ächte Lackfarben.

[8) Chrysen. Wenn man nach LAURENT vom Holztheer $\frac{4}{5}$ abdestillirt, das letzte $\frac{1}{5}$ für sich weiter erhitzt und das Destillat dann sammelt, wenn sich krystallinische Schuppen zeigen, so hat man, eben in diesen Schuppen eine neue Substanz, Pyren. Es ist jedoch besser, fortzudestilliren, bis nur Kohle zurück ist, wobei noch ein dickes Brandöl, ein rother Stoff und ein zweites Sublimat, Chrysen, übergehen. Die Gesammtmasse wird mit Aether behandelt, wobei das Chrysen zurückbleibt. Es ist ein rein gelbes, geruch- und geschmackloses, bei 230 — 235° schmelzendes, krystallinisch erstarrendes Pulver, fast ohne Zersetzung sublimirbar, in Wasser und Alkohol gar nicht, in Aether und Terpentinöl wenig löslich. Es wird von Brom zersetzt, von Schwefelsäure roth und violett gefärbt, in der Wärme mit dunkelgrüner Farbe aufgelöst. Es besteht aus 94,83 C, 5,18 H = $C_3 H_2$ (wie das oben erwähnte Idrialin). Mit rauchender Salpetersäure giebt es unter energischer Einwirkung eine rothe, unlösliche, auf glühende Kohlen detonirende Verbindung von der Zusammensetzung: 59,3 C, 2,4 H, 11,6 N, 26,7 O = $C_{12} H_6 N_2 O_4$, was LAURENT $C_{12} H_6 O + N_2 O_3$ interpretirt und *Nitrite de chrysenase* nennt *).

9) Pyren erhält man durch Abkühlung der ätherischen Flüssigkeiten von Darstellung des Chrysens, Umdestilliren und Krystallisiren aus kochendem Alkohol; es soll eigentlich ein farbloses, krystallinisches, fettiges Pulver bilden, bei 170 — 180° schmelzen, unverändert destilliren. Es besteht aus 93,8 C, 6,2 H = $C_5 H_4$ (wie Paranaphthalin). Durch Kochen mit Salpetersäure giebt es eine rothgelbe, äusserst leicht schmelzbare, unlösliche, auf glühende Kohlen verpuffende Verbindung, welche 65,25 C, 3,49 H, 9,34 N, 22,76 O enthält, also der Chrysenverbindung analog für *Nitrite de pyrénase* = $C_{15} H_{10} O + N_2 O_3$ erklärt wird.]

*3) Produkte aus dem Steinkohlentheer.

[Das Steinkohlenöl kommt, wie schon gesagt, nach der Untersuchung von BLANCHET und SELL und von HESS fast ganz mit dem natürlichen Steinöl überein, was in Bezug auf die Entstehungsart der Steinkohlen und des Steinöls vielleicht nicht unwichtig ist. Noch wichtiger in dieser Hinsicht ist aber die Beobachtung, dass in dem Steinkohlentheer das weiter unten zu beschreibende Naphthalin so reichlich gefunden wird, welches

*) Das Idrialin giebt eine ähnliche Verbindung = $C_{15} H_8 O + N_2 O_3$. Anm. des Uebers.

sich im Holztheer nicht, wohl aber nicht selten unter den Produkten sehr starker Erhitzung von Holztheer und Holztheeröl findet, also ein Produkt der Erhitzung von Produkten trockner Destillation zu sein scheint. Dass sich im Steinkohlentheer Ammoniak und Cyanverbindung finden, ist vom Stickstoffgehalt der Steinkohle abhängig. Im übrigen erhält man durch Destillation des Steinkohlentheers im Wesentlichen nach REICHENBACH dieselben, nach RUNGE jedoch nur ähnliche Produkte, wie beim Holztheer. Es wird nöthig sein kurz zu erwähnen worauf RUNGE die Annahme einer Verschiedenheit gründet.

1) Kyanol. Man digerirt 12 Th. Steinkohlenöl mit 2 Th. Kalk und 50 Th. Wasser 8 Stunden lang, trennt dann die wässerige Lösung von dem eigentlichen Steinkohlenöle und destillirt sie zur Hälfte über, das Destillat wird mit Salzsäure in Ueberschuss destillirt, wobei Karbolsäure und Pyrrol übergehn, Kyanol und Leukol aber in Verbindung mit der Säure zurückbleiben. Man destillirt den Rückstand mit Natron, sättigt das Destillat mit Essigsäure und destillirt wieder, bis das Destillat Tannenholz nicht mehr gelb färbt. Das Destillat wird wieder über Oxalsäure destillirt um oxalsaures Leukol und Kyanol zu erhalten. Durch Alkohol zieht man aus dem trocknen Rückstande erst den Farbstoff aus und löst ihn dann in vielem Alkohol auf, wobei oxalsaures Ammoniak zurückbleibt. Durch wiederholte Krystallisation lässt sich das in Blättern krystallisirende oxalsaure Kyanol von den Nadeln des oxalsaurem Leukols trennen. Durch Destillation mit kaustischen Alkalien zersetzt man diese Salze und zieht aus dem Destillate durch Aether Kyanol und Leukol aus. — Das Kyanol ist farblos, neutral, von schwachem Geruch, stickstoffhaltig, sehr flüchtig, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Es giebt mit den meisten Säuren krystallisirende neutrale Verbindungen. Von Alkalien wird es nicht verändert. Holzfaser färbt es gelb, auch seine Salze und Chlor zerstört die Färbung nicht, durch Destillation mit Chlorkalk giebt es eine Säure, welche mit Kalk eine veilchenblaue, durch Säuren roth werdende Verbindung giebt.

2) Leukol, eine durchdringend riechende, ölige, mit Säuren verbindbare Flüssigkeit.

3) Pyrrol ist neben Karbolsäure in dem mit Salzsäure erhaltenen Destillate (s. oben) vorhanden, aber kaum rein darzustellen. Es scheint im reinen Zustande gasförmig und von Rübengeruch zu sein. Tannenholz (nicht Papier und Leinen), mit Salzsäure befeuchtet und Pyrroldämpfen ausgesetzt, wird purpurroth; auch pyrrolhaltiges Steinkohlenöl, mit Salzsäure versetzt und auf Tannenholz gestrichen erzeugt eine rothe Färbung.

4) Karbolsäure wird bei der Behandlung des Steinkohlenöls mit Kalkwasser von letzterem gebunden; man scheidet sie durch Salzsäure ab und destillirt sie mit Wasser um Das Destillat wird mit Wasser verdünnt,

mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und destillirt. Zuletzt geht reine Karbolsäure über. Dieselbe hat fast alle oben erwähnte Eigenschaften des Kreosots, kocht aber bei 197,5°, soll zuweilen in Krystallen erhalten werden. Sie giebt krystallinische Salze mit Basen, mit Kalium unter Wasserstoffentwicklung. Taucht man einen Tannenholzspan in Karbolsäure und dann in Salzsäure, so wird er blau. Reichenbach hält die Karbolsäure nur für Kreosot. — In dem Destillationsrückstande von der Bereitung der Karbolsäure fand Runge noch zwei mit Basen zu rothen und braunen Körpern verbindbare Stoffe, die er daher Rosol und Brunolsäure nennt.]

5) Naphthalin. Dieser Körper ist allerdings zuerst von Garden und dann von Kidd aus dem Steinkohlentheer dargestellt worden, der ihn sehr reichlich enthält, er bildet sich aber auch nicht selten in andern Fällen der trocknen Destillation, wenn sehr hohe Temperaturen angewendet werden, namentlich wenn man die schon erwähnten Produkte der trocknen Destillation bei höhern Temperaturen nochmals destillirt. Nach Beobachtungen von Brooks und Laurent bildet er sich in noch grösserer Menge, wenn man Steinkohlentheer mit Chlorkalk oder Chlorgas behandelt. Er wird am leichtesten aus den öligen Produkten der Gasbereitungsanstalten erhalten und scheidet sich bei Abkühlung der Destillate von mittleren Flüchtigkeit in Krystallen ab, die man durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Sublimiren reinigt. — Es bildet farblose rhombische, zuweilen irisirende Krystalle, von nicht unangenehmem Geruch und brennend-aromatischem Geschmack, ist schwerer als Wasser, leicht schmelzbar, kocht bei 212° (spec. Gew. des Dampfes = 4,528), ist aber schon mit Wasserdämpfen flüchtig, schwer entzündlich, mit russender Flamme brennbar, neutral, in kochendem Wasser etwas, in Alkohol, Aether und Oelen leicht löslich und daraus krystallisirbar. Von Salz-, Oxal- und Essigsäure wird es mit rother Farbe gelöst. Vom Paraffin ist es durch den Geruch, durch sein krystallinisches Erstarren nach dem Schmelzen und durch sein sogleich zu erwähnendes Verhalten zu Schwefel- und Salpetersäure verschieden. — Das Naphthalin ist vielfach analysirt worden. Faraday, Laurent, Mitscherlich fanden 93,8 C, 6,2 H = $C_5 H_4$ oder $C_{10} H_8$; welche Formel am häufigsten adoptirt worden ist; dagegen haben Liebig, Oppermann, Dumas und neuerdings Woskresensky stets im Mittel 94,4 C und 6,1 H erhalten; daraus berechnet Liebig $C_3 H_2$ (wie Idrialin und Pyren), Dumas dagegen unter Berücksichtigung des Kohlenstoffüberschusses, welchen das Naphthalin stets bei Analysen giebt, die vorige Formel $C_{10} H_8$ (oder $C_{20} H_{16}$), mit welcher allerdings vorläufig auch die Verbindungen und Zersetzungsprodukte des Naphthalins am besten übereinstimmen. Diese aber sind Folgende:

Nach Berzelius und andern vermag sich Chlor mit Naphthalin in zwei Verhältnissen zu verbinden. Nach Laurent jedoch tritt hier ganz derselbe Fall ein, wie bei Einwirkung des Chlors auf ölbildendes Gas, nach Regnault entstehn unter steter Wasserstoffentziehung und Salzsäurebildung immer chlorreichere Verbindungen, welche sich allemal mit der Salzsäure verbinden und von dieser von Alkalien, zuweilen auch durch blosse Erhitzung getrennt werden können. Laurent hat dafür eine etwas übelklingende Terminologie gewählt.

Leitet man Chlorgas über Naphthalin, bis sich in der entstandenen öligen Flüssigkeit feste Körner abzusetzen anfangen, erwärmt dann einige Zeit auf 60°, giesst die ölige Flüssigkeit ab, mischt sie mit Aether, erkältet die Lösung auf — 10°, filtrirt, setzt Alkohol zu und lässt verdunsten, so erhält man ein gelbliches, schweres, in Wasser nicht, aber in Alkohol und Aether lösliches, in der Hitze Salzsäure entwickelndes Oel. Das ölige Chlornaphthalin von Dumas (Naphthalinchlorür Berzelius), welches aus 61,4 C, 3,5 H, 35,1 Cl besteht $= C_{10} H_8 Cl_2$ oder nach Laurent $C_{20} H_{14} Cl_2 + H_2 Cl_2$ (chlorwasserstoffsaures Chlornaphthalas). Durch Behandlung mit mehr Chlor geht dieses Oel in einen festen, weissen aus kochendem Aether in rhombischen Tafeln krystallisirenden Körper über, welcher bei 160° schmilzt, nur zum Theil unverändert sublimirt, sich aber grösstentheils unter Salzsäureentwicklung zersetzt, sich in Aether und Alkohol wenig löst, von Kalium unter Explosion und Abscheidung von Kohle, von Aetzkali unter Bildung von Chlorkalium, von Salpetersäure unter Bildung einer eignen Säure *), von Chlor auf weiter zu erwähnende Art, von Brom und Jod gar nicht zersetzt wird und aus 44,8 C, 2,7 H, 52,5 Cl besteht $= C_{10} H_8 Cl_4$, festes Chlornaphthalin, Naphthalinchlorid, oder nach Laurent $= C_{20} H_{12} Cl_4 + H_4 Cl_4$, chlorwasserstoffsaures Chlornaphthales. — Durch Destillation für sich giebt die ölige Verbindung allmählig die Hälfte ihrer Salzsäure ab und Laurent nimmt dann ein basisch chlorwasserstoffsaures Chlornaphthales an; durch Destillation über Kali wird jedoch die ganze Salzsäure entzogen und ein farbloses, flüchtiges, brennbares Oel erhalten, welches aus 73,1 C, 4,0 H, 22,9 Cl besteht und von Laurent als $C_{20} H_{14} Cl_2$ d. h. Chlornaphthalas (Naphthalidchlorür nach Mitscherlich), von Berzelius gar nicht als eine bestimmte Verbindung angesehen wird. — Durch längere Erhitzung der festen Verbindung erhält man unter Salzsäureentwicklung und Abscheidung von etwas Kohle ein öliges, krystallinisch erstarrendes Destillat, welches man

*) Nämlich der bereits in der ersten Abtheilung hinreichend beschriebenen Naphthalinsäure, welcher Berzelius jetzt den Namen Dekatetrylsäure giebt. Anm. des Uebers.

durch Umdestilliren und Krystallisiren aus Alkohol reinigt. Es bildet geschmack- und geruchlose, farblose, lang zugespitzte, rhombische Prismen, schmilzt leicht, ist destillirbar, verbrennlich, wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen, besteht aus 61,7 C, 3,0 H, 35,3 Cl = $C_{20} H_{12} Cl_4$ (Chlornaphthales) oder nach Berzelius $C_{10} H_6 Cl_2$ (Dekahexylchlorür, Naphthalidchlorid Mitscherlich). Destillirt man aber das feste Chlornaphthalin nicht für sich, sondern mit Aetzkali, so erhält man ein öliges, nach Behandlung mit alkoholischer Kalilauge krystallinisch erstarrendes, aus Aether in Blättchen krystallisirendes, sich von dem vorigen nach dem Zusammenschmelzen wieder durch Krystallisation trennendes Produkt, von ganz derselben Zusammensetzung wie der vorige Körper — Parachlornaphthales Laurent's. — Behandelt man das ölige Chlornaphthalin in der Wärme mit Chlorgas, übergiesst die erhaltene ölige Masse mit Aether, lässt durch Abkühlung das Naphthalinchlorid krystallisiren, verdampft die Lösung, kocht den Rückstand mit alkoholischer Kalilösung, bis man eine feste krystallinische Masse hat und lässt diese aus alkoholhaltigem Aether krystallisiren, so erhält man weiche, knetbar, farb- und geruchlose, bei 75° schmelzende, in Aether leicht lösliche, destillirbare Prismen, welche aus 52,2 C, 2,4 H, 45,4 Cl bestehen = $C_{20} H_{10} Cl_6$ d. h. Chlornaphthalis nach Laurent, Dekapentylchlorür von Berzelius. — Behandelt man Chlornaphthalis mit Chlorgas, so erhält man eine feste Masse und durch Behandlung derselben mit Aether ein weisses Pulver, welches aus kochendem Aether in kleinen, geruch-, farb- und geschmacklosen, bei 141° schmelzenden, mit Kalium sich heftig zersetzenden Prismen krystallisirt und aus 35,7 C, 1,9 H, 62,4 Cl besteht = $C_{10} H_6 Cl_6$ (Dekahexylsuperchlorid Berzelius, Naphthalidhyperchlorid Mitscherlich) oder $C_{20} H_8 Cl_8 + H_4 Cl_4$ (chlorwasserstoffsaures Chlornaphthalos). Durch Behandlung mit mehr Chlor oder mit Kali erhält man aus diesem Körper einen andern, ebenfalls krystallisirenden, bei 126° schmelzbaren, sublimirbaren, durch Kalium, aber nicht durch Säuren und Alkalien zersetzbaren Körper, welcher aus 45,6 C, 1,6 H, 52,8 Cl = $C_{20} H_8 Cl_8$ besteht, also nach Laurent Chlornaphthalos (Naphthalidhyperchlorür Mitscherlich) heisst. Ein bei 160° schmelzendes Parachlornaphthalos wird durch Behandlung von Parachlornaphthales mit Chlor erhalten. Brom giebt mit Chlornaphthalos eine krystallisirbare Verbindung von der Zusammensetzung des chlorwasserstoffsauren Chlornaphthalos, nur dass 8 At Chlor durch Brom ersetzt sind.

Durch Behandlung von Naphthalin mit Brom erhält man unter sehr heftiger Reaction eine ölige Masse, welche ein Gemenge eines öligen Bromnaphthalins mit einem festen Bromnaphthalin ist, von welchen sich nur das letztere, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt, gut isoliren lässt. Dasselbe schmilzt leicht, wird von Kalium zersetzt, giebt mit Chlor

in der Wärme Chlornaphthalès und entspricht in seiner Zusammensetzung dem Namen Bromnaphthalès (Dekahexylbromür, Naphthalidbromid) denn es besteht aus 42,2 C, 2,3 H, 55,5 Cl = $C_{20}H_{12}Br_2$. — Jod und Cyan zeigen keine ähnliche Wirkung auf Naphthalin.

Salpetersäure wirkt dergestalt auf Naphthalin, dass sie Sauerstoff, letzteres Wasserstoff abgiebt, dadurch Wasser und eine neue Verbindung gebildet wird. Gleichzeitig erscheinen jedoch in Folge tiefern Eingreifens salpetrige Säure und Stickstoffoxyd. Bei Behandlung mit kochender Salpetersäure schmilzt das Naphthalin, wird gelb und ölig. Beim Erkalten erstarrt die auf der Säure schwimmende Masse krystallinisch und man reinigt sie durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol. — Das Produkt bildet gelbe, vierseitige, zugespitzte Prismen, welche bei 43° schmelzen, auch in mässiger Wärme unverändert sublimiren. Mit Chlor und Brom geben sie Chlor- und Bromnaphthalès; Schwefel lässt sich damit zusammenschmelzen, in der Hitze bildet sich eine grüne, in Aether lösliche Substanz. Schwefelsäure wirkt in der Hitze unter Bildung einer eigenthümlichen Säure zerstörend. Alkoholische Kalilösung giebt eine rothe, durch Schwefelsäure grün, blau und violet werdende Lösung. Der Körper besteht aus 69,9 C, 4,1 H, 8,5 N, 17,5 O = $C_{20}H_{14}N_2O_4$; Berzelius nennt ihn salpetrigsaures Ikodekatesseryloxyd = $C_{20}H_{14}O + N_2O_3$. Laurent nennt ihn Nitronaphthalès (Nitronaphthalid Mitscherlich), und giebt an, dass es durch Zersetzung mit Kalk Naphthalin, Ammoniak, und ein Oel gebe, aus welchem Aether eine gelbe, bei 250° noch vor dem Schmelzen sublimirende, beim Erkalten faserig erstarrende, in starker Hitze detonirende, Substanz auszieht. Diese wird, wie Idrialin von Schwefelsäure schön violet gefärbt und verliert diese Eigenschaft nicht durch Salpetersäure und Chlor (wovon bei Idrialin das Gegentheil Statt findet). Die Substanz besteht aus 87,0 C, 4,8 H, 8,2 O und wird von Laurent für $C_{20}H_{14}O$ d. h. Naphthalès (Ikodekatesseryloxyd) gehalten, was jedoch noch sehr zweifelhaft ist. — Kocht man Naphthalin mit Salpetersäure bis zum Verschwinden des obenauf schwimmenden öligen Körpers und lässt dann erkalten, so krystallisirt eine andere, in farblosen Nadeln krystallisirbare, bei 185° schmelzende, sublimirbare, detonirende Substanz, welche sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol, besser in Aether, auch in Schwefelsäure löst, mit Alkalien und Kalk erhitzt Ammoniak entwickelt. Sie besteht aus 54,7 C, 2,9 H, 12,7 N, 29,6 O = $C_{20}H_{12}N_4O_8$ d. h. nach Laurent Nitronaphthalès, nach Berzelius salpetrigsaures Dekahexyloxyd, nach Mitscherlich Binitronaphthalid. — Mit Schwefelsäure verbindet sich Naphthalin, wie bereits Faraday wusste, welcher dabei zwei in den Eigenschaften des Barytsalzes verschiedene, aber gleich zusammengesetzte Säuren erhielt. Berzelius hat neuerdings diesen Gegenstand untersucht und

Folgendes gefunden: Von wasserhaltiger Schwefelsäure wird Naphthalin unter theilweiser Veränderung, aber ohne Gasentwicklung mit rother Farbe aufgelöst. Die nach Abscheidung des überschüssigen Naphthalins durch Wasser aufgelöst bleibenden Säuren sind, mit Ausnahme einer einzigen, dieselben, welche man mit wasserfreier Schwefelsäure erhält. — Wasserfreie Schwefelsäure wird von Naphthalin heftig absorbirt und es bildet sich eine rothbraune Masse. Aus dieser löst kochendes Wasser die gebildeten Säuren, vier an der Zahl, auf und lässt überschüssiges Naphthalin in Verbindung mit zwei andern Zersetzungsprodukten ungelöst. — Aus den auf eine der beiden Arten erhaltenen sauren Flüssigkeiten fällt man nun den Schwefelsäureüberschuss mit Baryt; der Niederschlag ist röthlich, wenn man mit wasserfreier Schwefelsäure gearbeitet hatte, sonst farblos. Das Filtrat wird nun vollends mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt gesättigt, bis sich die Flüssigkeit mit Schuppen füllt. Man scheidet die Schuppen durch Pressen von der Mutterlauge (welche bei weitern Behandlung mit kohlensaurem Baryt noch eine neue Quantität liefert) und lässt das Salz aus kochendem Wasser krystallisiren. Nach völliger Abscheidung des schuppigen Salzes wird die Mutterlauge vollends mit kohlensaurem Baryt gesättigt, zum Salzhäutchen abgedampft und mit dem zwei bis dreifachen Vol. Alkohol geschüttelt, wodurch sich ein zweites Barytsalz abscheidet. — Das schuppige Salz ist Faraday's naphthalinschwefelsaurer Baryt. Durch Schwefelsäure in Ueberschuss zersetzt man es, filtrirt den Niederschlag ab, entfernt den Ueberschuss der Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd, filtrirt wieder und verdunstet im *Vacuo*. Die so erhaltene Säure ist farblos, krystallinisch, von saurem und bitterm Geschmack, bei 100° schmelzbar; in der Hitze giebt sie erst Wasser, wird roth und zersetzt sich weiterhin unter Entwicklung schwefliger Säure. Es ist nicht möglich, sie ohne Zersetzung ganz zu entwässern, wie Faraday glaubte. Die Säure ist brennbar, zerfliesslich, sehr leicht in Wasser löslich, doch färbt sich die Lösung beim Abdampfen gelb und giebt dann auch gelbe Salze, die durch einen besondern Farbstoff gefärbt sind. Auch in Alkohol und Oelen löst sich die Säure. Behandelt man sie mit Kalihydrat, und erhitzt das trockne Gemenge, so entwickelt dann Salzsäure schweflige Säure. Ihre Salze sind in Wasser und meist auch in Alkohol löslich, von bitterem Geschmack, sie geben in der Hitze Krystallwasser, etwas Naphthalin, schweflige Säure, Kohlensäure und ein schwefelsaures Salz oder ein Gemenge von Schwefelmetall und Kohle. Sie krystallisiren meist schuppig, nur die alkalischen in Nadeln. Nach den Analysen von Faraday, Liebig und Wöhler sind C und H in der Säure = 20 : 16. Aus dem Verhalten zu Kalihydrat und der Analogie folgt aber, dass damit nicht Schwefelsäure, sondern Unterschwefelsäure verbunden sei, das wasserfreie Barytsalz ist also = $C_{20} H_{16} + S_2 O_5 + Ba O$ und die Säure heisst Naphthalinunterschwefelsäure.

Regnault nimmt in den wasserfreien Salzen nur $C_{20}H_{14} + S_2O_5$ an, womit jedoch seine eignen Analysen nicht ganz stimmen. — Das andere Barytsalz kannte Faraday nicht; man zersetzt es wie das vorige und erhält dann eine Säure, die sich noch weniger ohne Zersetzung und Färbung entwässern lässt, nicht hygroskopisch, in absolutem Alkohol und in Wasser löslich ist. Auch sie (Naphinunterschwefelsäure) giebt mit Kalihydrat kein schwefelsaures Kali. Ihre Salze sind den vorigen sehr ähnlich, aber schwerer krystallisirbar, das Barytsalz nur warzig, das Kalisalz schuppig. Das Barytsalz besteht nach Berzelius aus 64,94 unterschwefelsaurem Baryt, 29,61 C, 1,93 H, 3,52 O = $C_{11}H_9O + S_2O_5 + BaO$. — Der bei Bereitung dieser Salze zu Anfang gefällte schwefelsaure Baryt giebt zuweilen beim Kochen mit Wasser an dieses ein in kleinen, harten, sehr schwerlöslichen Krystallen anschiessendes Barytsalz, welches in der Hitze wie Zunder ohne Flamme verbrennt, Faraday's *glowing salt*, welches sich bei starker Erhitzung einer Lösung von 1 Theile Naphthalin in 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure in grösserer Menge bilden soll, aber noch weiterer Untersuchung bedarf. — Die rothe Färbung, welche der bei Bereitung der erwähnten Barytsalze gefällte schwefelsaure Baryt zuweilen zeigt, rührt theils von einem Harze, theils von dem Barytsalze einer neuen Säure her. Kocht man diesen schwefelsauren Baryt mit kohlensaurem Natron, filtrirt den kohlensauren Baryt ab, verdunstet die Lösung, scheidet den klebrigen Absatz ab, lässt aus der Flüssigkeit schwefel- und kohlensaures Natron krystallisiren, verdunstet wieder und verfährt eben so, löst die klebrigen Absätze in Wasser, fällt sie durch Salzsäure, trocknet die ausgeschiedene pechartige Masse bei 50°, löst sie wieder in Wasser, neutralisirt mit Ammoniak, fällt durch Bleizucker, kocht den Niederschlag mit Wasser aus, scheidet die farblose Lösung vom ungelösten Bleioxydresinat, zersetzt sie durch Schwefelwasserstoff u. s. w, so erhält man diese Glutinunterschwefelsäure. Sie ist glasartig, hart, löslich in Wasser, Alkohol, wenig in Aether, auch in Salzsäure, aus letzterer Lösung durch Wasser milchähnlich fällbar. Sie giebt bittere, unkrystallisirbare, in kochendem Wasser lösliche Salze. — Das bei Bereitung der Naphthalinschwefelsäure durch Wasser abgeschiedene Naphthalin hinterlässt beim Destilliren eine fettähnliche Masse, welche aus zwei Körpern besteht (von denn indess nur der erstere auch bei Anwendung wasserhaltiger Schwefelsäure sich bildet). Der eine wird durch Weingeist ausgezogen. Er krystallisirt warzig, riecht und schmeckt nicht, schmilzt bei 70°, giebt bei trockner Destillation schweflige Säure; er löst sich kaum in Wasser, besser in Alkohol, leicht in Aether, wird von Salpetersäure und Königswasser nicht oxydirt (d. h. keine Schwefelsäure wird gebildet), von Aetzkali nicht gelöst. Besteht aus 74,97 C, 4,88 H, 10,00 S, 10 15 O = $C_{20}H_{16}SO_2$. Berzelius nennt ihn Sulphonaphthalin. Die Naphthalinunterschwefelsäure lässt sich sehr gut als Sulphonaphthalinschwe-

felsäure betrachten. — Der andere Körper löst sich nur in kochendem absolutem Alkohol, bildet krystallinische, über 100° schmelzende, unter theilweiser Veränderung sublimirbare, in Wasser unlösliche Körner, welche sich zu Salpetersäure und Alkalien wie Sulphonaphthalin verhalten. Besteht aus: 77,15 C, 5,13 H, 8,52 S, 9,20 O = $C_{24} H_{20} SO_2$, Berzelius nennt den Körper Sulphonaphthalid.

6) Paranaphthalin. Dumas fand, dass man bei Destillation des Steinkohlentheers gegen das Ende der Zeit, wo ein naphthalinhaltiges Oel überdestillirt, neben dem Naphthalin noch einen andern, durch Erkältung des öligen Destillats auf — 10° in Körnern anschiessenden Körper erhält, welcher durch Behandlung mit Alkohol und wiederholte Sublimation gereinigt wird. Derselbe bildet blättrige, bei 180° schmelzende, über 300° kochende, sublimirbare, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, in Terpentinöl lösliche, mit Schwefelsäure eine schmuziggrüne Lösung gebende Krystalle, welche wie Naphthalin aus 93,8 C und 6,2 H bestehen. Da jedoch das spec. Gewicht des Dampfes = 6,74 ist, so ist die Formel = $C_{15} H_{12}$. Salpetersäure giebt damit nach Laurent einen sublimirbaren, farb-, geruch- und geschmacklosen, in Wasser und Alkohol gar nicht, in Aether wenig, in Schwefelsäure leicht löslichen, durch Alkalien nicht veränderlichen Körper, welcher aus 81,0 C, 3,6 H, 15,4 O besteht, woraus Laurent $C_{15} H_8 O_2$, Berzelius aber aber $C_7 H_4 O$ berechnet.

7) Produkte von der Behandlung des Steinkohlentheeröls mit Chlor. Destillirt man Steinkohlentheer, bis die Masse zähe wird und behandelt das Destillat mehrere Tage lang mit Chlor, entfernt das sich anfangs ausscheidende Naphthalin und später das Chlornaphthalin und destillirt dann den flüssigen Theil, so entwickelt sich Chlor, Salzsäure und ein Oel. Behandelt man dieses nach Laurent mit Schwefelsäure, bis sich keine Salzsäure mehr entwickelt (wobei von der Säure eine nicht weiter untersuchte Substanz mit Rosenfarbe aufgelöst wird), scheidet dann die Schwefelsäure ab, wäscht mit Wasser aus, sättigt mit Ammoniak, zieht die krystallinische Masse mit Wasser aus und lässt die Lösung krystallisiren, so erhält man ein Gemenge zweier Ammoniaksalze, aus welchem durch Salpetersäure die Säuren abgeschieden, umdestillirt und dann durch kohlensaures Natron, welches nur die eine auflöst, getrennt werden. Die aus dem Natronsalze durch Salpetersäure abgeschiedene Säure krystallisirt in farblosen Nadeln, riecht widrig und sehr hartnäckig, schmilzt bei 44°, kocht bei 250° und sublimirt. Sie löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, wird von Chlor in der Wärme, auch von Salpetersäure zersetzt. Mit den Basen giebt sie krystallisirbare Salze, deren Lösungen selbst durch die schwächsten Säuren gallertartig gefällt werden. Sie besteht aus 35,9 C, 2,0 H, 50,0 Cl, 12,1 O = $C_{12} H_6 Cl_6 O_2 + H_2 O$; das Wasseratom wird bei

Verbindung mit Baryt abgegeben. Laurent nennt sie *acide chlorophénisique*, weil er sie von einem Radikal Phen $= C_{12} H_{12}$, worüber mehr unter Benzin, ableitet. Berzelius nimmt darin ein Radical $C_6 H_5$ (Hexatriyl) an. Salpetersäure verwandelt sie in einen krystallinischen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether löslichen, schmelzbaren und sublimirbaren Körper, welcher aus 37,2 C, 1,9 H, 6,6 O, 34,3 Cl besteht. Laurent nennt ihn Chlorophenyl $= C_6 H_4 Cl_4 + Aq$. — Die andere, mit Natron nicht verbindbare Säure verhält sich zu Salpetersäure eben so, und verbindet sich sehr locker mit Ammoniak. Laurent nennt sie *acide chlorophénéique*, sie soll $= C_{12} H_6 Cl_4$ sein *).

4) Produkte von Destillation fetter Oele.

(1) Ueber die bei Destillation der fetten Oele, insbesondere des Hanföls, entstehenden Brandöle ist Hess im Allgemeinen zu dem Resultate gekommen, dass sie Gemenge verschieden flüchtiger und verschieden schwerer, durch blosse Destillation nicht wohl trennbarer Oele sind, welche sämmtlich aus C und H im Verhältniss von 1 : 2 bestehen, aber nur zum Theil sich gegen Luft, Salpetersäure, Schwefelsäure indifferent verhalten, zum Theil durch diese Körper theilweise verharzt werden, wobei sich nach Hess Eupion bildet. Das sogenannte Ziegelsteinöl (*ol. lateritium*) erhalten

*) Anhangsweise mag hier erwähnt werden, dass der *Ozokerit* nach Malaguti bei trockner Destillation ein sehr paraffinreiches Oel giebt und unter anderm auch ein in Aether unlösliches, wachsartiges, erst bei 75° schmelzendes Fett von einem spec. Gew. = 0,904, dessen Zusammensetzung mit dem Paraffin und Ozokerit übereinkommt. Es sind also wahrscheinlich alle hier vorkommenden Produkte polymerisch (C : H = 1 : 2). — Alaunschiefer giebt bei trockner Destillation Paraffin, Kreosot, wahrscheinlich auch Eupion. Laurent hat einige oberflächliche Untersuchungen darüber gemacht und dabei zwei neue Stoffe gefunden. Die Gesammtmasse aller bei 80—350° übergehender Oele enthielt 86,5 C und 13,5 H, und auch die einzelnen Fractionen nähern sich dieser Zusammensetzung sehr. Das bis 150° Uebergegangene giebt durch Behandlung mit Salpetersäure und Verdunsten des Rückstandes der sublimirbaren, farb- und geruchlose, bei 260° schmelzende, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, mit Alkalien leicht lösliche Salze gebenden Säure — Ampelinsäure. Schüttelt man das bei 200—280° Uebergegangene mit Schwefelsäure, wäscht es mit Wasser und behandelt es dann mit Kalihydrat, so nimmt diese ein durch Schwefelsäure abscheidbares, dem Kreosot sehr ähnliches, wahrscheinlich auch solches enthaltendes Oel auf, welches Laurent Ampelin nennt.

Anm. des Uebers.

durch Eintauchen glühender Ziegelsteine in Baumöl und Destilliren, ist ein solches dunkelbraunes, dickflüssiges Gemenge; eben so das Wachsöl (*ol. cerae*) durch Destillation von gelbem Wachs mit ungelöschtem Kalk. Letzteres enthält Margarinsäure und Paraffin aufgelöst, welche sich durch wasserfreien Alkohol abscheiden lassen. Alle diese Oele wären demnach polymerische Modificationen des ölbildenden Gases. Indessen scheint aus Versuchen von Faraday und neuerdings von Couerbe hervorzugehen, dass bei Destillation der Oele sowohl als des Harzes (vielleicht auch der Steinkohlen) noch andere zusammengesetzte Körper gebildet werden, welche unter gewöhnlichem Drucke und bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, aber durch starke Compression, wie sie in den Fabriken tragbaren Leuchtgases Statt findet, flüssig werden. Faraday fand eine solche, aus Oelgas erhaltene Flüssigkeit wenig gefärbt, beim Ausgiessen mit Brausen verdampfend, aber ohne Gefahr in Flaschen mit Korkstöpsel aufzubewahren, von einem spec. Gew. = 0,82, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Oelen, neutral, mit Alkalien und Salzsäure nicht, aber mit Schwefelsäure verbindbar. Kühlt man sie auf — 18° ab und destillirt sie dann bei Handwärme, so erhält man ein Gas, welches sich bei — 18° wieder zu einer Flüssigkeit condensirt, die noch unter 0° kocht. Das Gas hat ein spec. Gew. = 1,926, wird von Wasser wenig, von Alkohol stark absorbirt, von Schwefelsäure ebenfalls unter Bildung einer zusammengesetzten Säure. Es besteht aus 2 Vol. C und 4 Vol. H; und sein Atom ist doppelt so schwer als Elayl, Berzelius nennt es Ditetryl = $C_2 H_4$; in der Verbindung ist es aber $C_4 H_8$, denn mit Chlor vereinigt es sich unter Wärmeentwicklung zu einer farblosen, ätherartigen Verbindung, welche schwerer als Wasser ist, durch Behandlung mit Chlor keinen Chlorkohlenstoff liefert und = $C_4 H_8 Cl_2$ ist. Zwischen Ditetryl und dem nicht condensirbaren ölbildenden Gase giebt es keine Zwischenstufe; dagegen giebt es höher hinauf eine Menge von Uebergängen und der Kochpunkt der Flüssigkeit steigt allmählig bis 120°. Nur eine bestimmte Verbindung vermochte Faraday zu isoliren, indem er das bei 85° übergegangene Destillat (welches als Ganzes aus $C_3 H_4$ zu bestehen scheint) auf — 18° abkühlte, die gebildeten Krystalle aber durch Auspressen in der Kälte vom Flüssigen trennte. Bei 55° wird dieser Körper flüssig, aber schon bei 0° erstarrt er wieder, sein Geruch erinnert an bittere Mandeln, er ist leichter als Wasser, ohne Rückstand bei 85° flüchtig, in Wasser wenig, leicht in Alkohol, Aether und Oelen löslich, brennbar, giebt in glühenden Röhren Kohle und ölbildendes Gas, mit Chlor verbindet er sich, auf Kalium und Alkalien wirkt er nicht, aber Salpetersäure färbt er roth. Mit Schwefelsäure giebt er eine bei bei + 1° fest werdende, in Alkohol lösliche, auf Wasser schwimmende Verbindung. Er ist = $C_3 H_3$ nach übereinstimmenden Untersuchungen. Berzelius nennt ihn deshalb Triyl (*Bicarburet of hydro-*

gen Faraday, *quadricarbure d'hydrogène* Thenard, *hexacarbure trihydrique* Couerbe). Alle diese flüchtigen Oele zeichnen sich aus durch ihr Vermögen Caoutchouc zu lösen und durch die intensive Leuchtkraft ihrer Flamme.

2) Es ist bereits S. 105 erwähnt worden, dass Hydrooleinsäure und Metaoleinsäure in der Hitze nach Fremy Kohlensäure, Wasser und zwei isomerische Oele geben, von denen das eine bei 55°, das andere bei 110° kocht. Sie werden durch Kali von fetten Säuren gereinigt und durch fractionirte Destillation getrennt. Beide sind farblos, ölig, von ekelhaftem, durchdringendem Geruch, leichter als Wasser, brennbar, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, mit Schwefelsäure nicht, aber mit Chlor zu einem ätherartigen Körper verbindbar. Das Oleen kocht bei 55° und das spec. Gewicht des Dampfes ist 2,87 — 3,02; das Elaen kocht bei 110°, löst sich schwer in Alkohol und das spec. Gew. des Gases ist 4,07 — 4,49. Daher ist das Oleen $= C_3 H_6$, das Elaen wahrscheinlich $= C_9 H_{18}$ und in der That enthält die Chlorverbindung des letztern 55,6 C, 9,1 H, 35,3 Cl $= C_9 H_{18} Cl_2$.

3) Benzin. Nach Mitscherlich ist der oben als Triyl erwähnte krystallinische Körper von der Zusammensetzung $C_3 H_3$ identisch mit dem Produkte, welches man erhält, wenn Benzoësäure mit einem Ueberschuss von gelöschtem Kalke *) destillirt, wobei die Benzoësäure nur in Kohlensäure und diesen neuen Körper zerfällt, welchen wir daher hier gleich abhandeln. Man nimmt die ölige Flüssigkeit vom Wasser in der Vorlage weg, schüttelt sie mit Kali und destillirt sie um. Sie ist dann klar, farblos, von angenehmem Geruch, einem spec. Gew. = 0,85, kocht bei 86°, erstarrt bei 0°, schmilzt bei + 7°, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Auf Kalium wirkt sie nicht, auch nicht auf wasserhaltige Säuren. Dagegen giebt sie eigenthümliche Produkte mit Chlor, Brom, wasserfreier Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure. Die Zusammensetzung ist die oben angegebene (92,6 C, 7,4 H); das spec. Gew. des Gases ist 2,77, daher die Formel $C_2 H_3$; aus dem Verhältniss zur Benzoësäure und den folgenden Verbindungen scheint jedoch hervorzugehen, dass das Atom des Benzins

*) Bei Destillation von neutralem benzoësaurem Kalk mit Krystallwasser geht bei 300° ein öliges Produkt über, welches durch Destillation von etwas Benzin, durch Erkältung von Naphthalin befreit werden kann, mit Schwefelsäure sich verbindet, auch mit Chlor unter Salzsäureentwicklung und nach Peligot aus 87,1 C, 5,6 H, 7,3 O $= C_{33} H_{10} O$ besteht. Dasselbe ist Benzon genannt worden; Mitscherlich nennt es Carbo-Benzid oder Kohlenoxyd-Benzid, indem er es als Verbindung von Kohlenoxyd mit seinem hypothetischen Benzid ansieht.
Anm. des Uebers.

viermal so grosse = $C_{12} H_{12}$, also mit dem hypothetischen Phen LAURENT's identisch ist.

Chlorgas wird im Sonnenlichte unter Wärmeentwicklung vom Benzin absorbirt. Es bildet sich eine krystallinische, farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche, bei 132° schmelzende, bei 288° unter theilweiser Zersetzung überdestillirende Verbindung — Chlorbenzin —, welche aus 25,2 C, 2,1 H, 72,7 Cl = $C_2 H_2 Cl_2$ besteht. Destillirt man diese Verbindung wiederholt, so zersetzt sie sich unter Salzsäureentwicklung, und es bildet sich (schneller noch bei Destillation mit Kalk) ein farbloses, schweres, bei 210° kochendes, in Wasser nicht, aber in Alkohol und Aether lösliches, durch Salzbilder, Säuren und Alkalien unveränderliches Oel, welches aus 39,9 C, 1,6 H, 58,5 Cl = $C_4 H_2 Cl_2$ besteht und von MITSCHERLICH Chlorbenzid genannt wird. LAURENT erhielt dieselbe Verbindung durch Auflösung von Chlorbenzin in kochender alkoholischer Kalilösung und Fällung mit Wasser. Er schreibt sie aber $C_{12} H_6 Cl_6$ und nennt sie Chlorophenis (s. oben Chlorophenisinsäure). Brom verhält sich ganz analog, giebt ein festes Brombenzin und aus diesem erhält man ein flüssiges Brombenzid. Mit erwärmter rauchender Salpetersäure erhitzt sich Benzin heftig, es bildet sich eine Verbindung, welche sich in der Säure auflöst und nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser als Oel oben abscheidet. Durch Umdestilliren gereinigt bildet er eine süsse, eigenthümlich riechende, ölige Flüssigkeit von einem spec. Gew. = 1,21; er kocht bei 213°, ist ohne Zersetzung flüchtig (spec. Gew. des Dampfes 4,35 — 4,4), krystallisirt bei + 3° in Nadeln, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und warmen Säuren, wird von Salzbildern und Alkalien nicht zersetzt, von Schwefelsäure geschwärzt, explodirt mit Kalium in der Wärme; besteht aus 58,5 C, 4,1 H, 11,2 N, 26,2 O = $C_{12} H_{10} N_2 O_4$. MITSCHERLICH nennt den Körper, der sich vielleicht als $C_{12} H_{10} O + N_2 O_3$ (salpetrigsaures Benzidoxyd) betrachten lässt, Nitrobenzid. Löst man ihn in Alkohol auf, setzt alkoholische Kalilösung zu, und erwärmt gelinde, so bildet sich eine rothe Lösung, welche Wasser, ein eigenthümliches Kalisalz und einen flüchtigen, rothen, in der Vorlage krystallinisch erstarrenden Körper enthält. Letzterer wird aus Aether umkrystallisirt. Er ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 65°, kocht bei 193°, lässt sich unverändert destilliren. Von Salpetersäure und Schwefelsäure wird er in der Kälte unverändert gelöst und besteht aus 79,3 C, 5,3 H, 15,4 O = $C_{12} H_{10} N_2$; MITSCHERLICH nennt den Körper Stickstoffbenzid.

Wasserfreie Schwefelsäure giebt mit Benzin eine dicke in wenig Wasser auflösliche Masse, aus welcher durch viel Wasser ein krystallinischer, durch Aether zu reinigender Körper gefällt wird. Derselbe krystallisirt aus Aether in farb- und geruchlosen, bei 100° schmelzenden, in höherer Tem-

peratur kochenden und sublimirenden Krystallen, welche sich mit Alkalien nicht verbinden, in concentrirten Säuren auflösen, auf schmelzendem chlorsaurem und salpetersaurem Kali detoniren. Sie bestehen aus 66,4 C, 4,5 H, 14,6 S, 14,5 O = $C_{12} H_{10} S O_2$; Mitscherlich nennt sie Sulphobenzid. Die vom Sulphobenzid getrennte wässerige Lösung giebt bei Sättigung mit kohlensaurem Baryt viel schwefelsauren Baryt. Filtrirt man diesen ab, versetzt die Lösung mit Kupfervitriol und scheidet den wieder gefällten schwefelsauren Baryt ab, so krystallisirt beim Verdunsten ein Kupferoxydsalz. Dieses liefert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine krystallisirbare Säure (Benzidschwefelsäure Mitscherlich), welche sich für sich in der Wärme zersetzt, an Basen gebunden aber eine Temperatur von 200° aushält. Sie ist nach der Analyse des Kupfersalzes = $C_{12} H_{10} S_2 O_5$ d. h. Benzidunterschwefelsäure oder Sulphobenzidschwefelsäure. Nach dem Anschiessen dieses Kupfersalzes wird bei weiterem Abdampfen noch ein zweites, pulvriges erhalten, welches aber nicht weiter untersucht ist *).]

5) Produkte von trockner Destillation des Fichtenharzes und Bernsteins.

1) Resinein. Lässt man Fichtenharz lange kochen, so geht erst Terpentinöl, dann Wasser, endlich ein dickliches, geruch- und geschmackloses, bei 250° kochendes, in Wasser nicht, in Alkohol wenig, in Aether leicht lösliches Fluidum über, welches wie Oel brennt, Bleioxyd im Kochen reducirt, von Salpetersäure verharzt wird. Dieses Resinein besteht nach Fremy aus 84,6 C, 10,7 H, 4,7 O = $C_{20} H_{30} O$; es ist also irgendwo geirrt, wenn Fremy annimmt, dass es aus Fichtenharz ($C_{20} H_{30} O_2$) nur durch Wasserverlust entstehe.

2) Resinon. Destillirt man Fichtenharz mit Kalk, so erhält man Wasser und ein Oel, welches bei Rectification etwas Brandharz und Resinein zurücklässt. Das Destillat enthält meist noch Terpentinöl und zwei verschiedene Oele. Das eine, Resinon, kocht nach Fremy bei 78°, riecht ätherartig, schmeckt brennend, brennt leicht, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether, besteht aus 78,6 C, 11,6 H, 9,8 O = $C_{10} H_{18} O$.

3) Resineon nennt Fremy das weniger flüchtige der oben erwähnten Oele, welches dicker ist, nicht so brennend schmeckt, bei 148° kocht und aus 85,1 C, 11,2 H, 3,7 O = $C_{29} H_{46} O$ besteht.

---

*) Acrol oder Acrolein nennt Brandes ein bei trockner Destillation fetter Oele allemal entstehendes sehr flüchtiges und scharf riechendes Oel, welches noch nicht näher untersucht ist. Durch Behandlung mit Ammoniak verliert es nach Berzelius die Schärfe. Anm. d. Uebers.

[4) Aus dem aus Harz bereiteten Leuchtgase setzt sich durch Condensation eine ölige Flüssigkeit ab, welche man durch Destillation in drei Theile scheiden kann; einen bei 130 — 160°, einen bei 280 — 350° und einen von da an bis zu Ende, wo nur Kohle bleibt, übergehenden. Die Gasfabriken benutzen diese Produkte und nennen sie *vive essence*, *huile fixe* und *matière solide*. Jener flüchtigere Theil enthält, wie es scheint, im Wesentlichen dieselben Oele, wie die durch Compression des Gases erhalten, nur sind im letztern Falle noch einige flüchtigere vorhanden. Cousrar hat eine solche Compressionsflüssigkeit untersucht und darin ausser dem bereits oben beschriebenen Triyl noch folgende Kohlenwasserstoffe gefunden: $C_4 H_8$, *tétracarbure quadrihydrique*, bei 25° kochend, spec. Gew. des Dampfes 2,0; $C_5 H_8$, *pentacarbure quadrihydrique*, bei 50° kochend, spec. Gew. 0,71, des Dampfes 2,35; $C_6 H_8$, *hexacarbure quadrihydrique* (Retinyl?), bei 80 — 85° kochend, spec. Gew. 0,80; $C_7 H_8$, *heptacarbure quadrihydrique* (Retinaphin?), bei 100° kochend, spec. Gew. 0,82, des Dampfes 3,34; $C_8 H_8$, *octocarbure quadrihydrique*, gelblich, nach Phosphorwasserstoff riechend, mit Schwefelsäure roth werdend, bei 136 — 140° kochend, spec. Gew. 0,835, des Dampfes 3,765, dem Retinol isomerisch. — Pelletier und Walter haben dagegen die erwähnten Produkte der Harzgasfabriken untersucht. Die *vive essence* reagirt sauer und giebt bei fractionirter Destillation zwei Oele, Naphthalin und einen Pechrückstand. Die Oele lassen sich durch wiederholte Behandlung mit Kali und Schwefelsäure reinigen und man erhält aus dem flüssigern Harznaphthe (Retinaphte oder Retinaphin), aus dem minder flüchtigen Harzöl (Retinyl). Die *huile fixe* ist dick, trübe, wird durch Kalilauge von Essigsäure und Kreosot befreit und enthält dann noch Naphthalin, Harznaphtha, Harzöl, ein flüchtiges, etwa in der Mitte übergehendes, Brandöl (Retinol, Harztheer) und einen krystallinischen Stoff (Harzfett, Metanaphthaline). Dieses letztere bildet auch die Hauptmasse der *matière solide*. Diese letztere bildet eine blaugrüne, butterartige Masse und besteht aus Harzfett, Naphthalin und Harztheer; beim Umdestilliren kommt erst Naphthalin und Harztheer, dann Harzfett, zuletzt eine gelbe Substanz (Chrysen?). Die hier vorkommenden neuen Stoffe werden im Folgenden näher beschrieben.

5) Harznaphtha (*Retinaphthe*). Durch wiederholte Behandlung mit Kalihydrat und Schwefelsäure gereinigt, bildet sie ein farbloses, stark lichtbrechendes, angenehm riechendes, brennend schmeckendes Oel von 0,86 spec. Gewicht, kocht bei 108°, destillirt unverändert über (spec. Gew. des Dampfes 3,23); mit Schwefelsäure verbindet sie sich gar nicht, mit Chlor und Brom schwierig in der Hitze, mit Salpetersäure scheint sie unter Entwicklung von salpetriger Säure und Blausäure eine eigenthümliche, körnig-krystallinische, sublimirbare Säure zu geben. Schwefel und Jod löst sie auf.

Sie besteht aus 91,69 C, 8,57 H = C_7 H_8. Ihre Verbindungen mit Chlor und Brom sind schwere, gelbbraune, stechend riechende, durch Destillation mit Kalk zersetzbare Oele.

6) Harzöl (*Rétinyle*), wird wie die vorige Verbindung und dann noch durch fractionirte Destillation und mehrmalige Rectification über Kalium gereinigt. Klares, farbloses, dickliches, bei 150° kochendes Oel, von einem spec. Gew. = 0,87 (in Dampfform 4,24), sonst von ganz ähnlichem Verhalten wie Harznaphtha. Besteht aus 90,25 C, 10,05 H = C_9 H_{12}.

7) Harzthran (*Rétinole*), auf ähnliche Weise gereinigt, bildet ein farbloses, schwerflüssiges, geschmack- und geruchloses Oel, von 0,9 spec. Gew., welches bei ungefähr 238° kocht (spec. Gew. des Dampfes 7,11), Schwefel und Jod reichlich löst, Kalium nicht schwärzt, sich in der Hitze ebenfalls mit Chlor verbindet, von Salpetersäure in der Wärme zersetzt wird. Er löst Harze und Caoutchouc auf. Er besteht aus 92,5 C, 7,7 H = C_8 H_8.

8) Harzfett (*Metanaphthaline*, *Rétisterène*). Dieser Körper wird durch Pressen zwischen Fliesspapier, Auflösen in Alkohol, Behandeln mit Thierkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Er bildet weisse, perlmutterglänzende Blätter, ohne Geschmack und von schwachem Geruch, schmilzt bei 67°, kocht bei 325°, löst sich nicht in Wasser, leicht in absolutem Alkohol, Aether und Oelen, nicht in Kalihydrat und Schwefelsäure, giebt mit Salpetersäure in der Hitze ein gelbes Harz, mit Chlor eine grüne Verbindung, wird von Kalium nicht verändert. Pelletier und Walter fanden darin 93,7 C, 6,4 H = C_5 H_4, nannten ihn daher Metanaphthalin. Dumas hingegen fand 93,3 C, 7,0 H = C_{16} H_{14}.

9) Der Erwähnung bedarf endlich noch, wegen seiner bereits früher angegebenen officinellen Anwendung, das Brandöl des Bernsteins. Dieses Brandöl zeichnet sich durch seinen eigenthümlichen Geruch aus; mit Wasser umdestillirt giebt es ein farbloses, in Alkohol schwer lösliches Oel (*ol. succini rectificatum*); mit rauchender Salpetersäure bildet es unter Erhitzung das unter dem Namen *Moschus artificialis* bekannte Gemenge mehrer aromatischer Harze. In dem Oel fand schon Drapiez ausser einem unkrystallisirbaren Brandharze noch einen krystallinischen Stoff, welcher sich auch zu Ende der Bernsteindestillation als gelber Beschlag zeigt und durch Auskochen mit Wasser und Aether gereinigt werden kann. Dieser sogenannte Bernsteinkampher ist gelb, über 80° schmelzbar, bei 100° zu gelben Krystallschuppen sublimirbar, schwerer als Wasser, geruch- und geschmacklos, in Wasser gar nicht, in Alkohol und Aether sehr wenig, gut in Bernsteinöl und andern Oelen löslich; von Salpetersäure wird er verharzt, von Alkalien nicht angegriffen. — Pelletier und Walter glauben in den Destillationsprodukten des Bernsteins Idrialin gefunden zu haben.]

6) Destillationsprodukte des Caoûtchouc.

Dass Caoutchouc durch trockne Destillation ein sehr flüchtiges Brandöl gebe, welches das beste Auflösungsmittel des Caoutchoucs selbst sei, ist schon ziemlich lange bekannt und man stellte auch in England dieses sogenannte Caoutchoucin fabrikmässig dar. Es wurde sehr bald ermittelt, dass dieses Brandöl, wie alle andern, ein Gemenge mehrer, sehr schwer trennbarer Oele sei; woraus sich die geringe Uebereinstimmung der Resultate erklärt. Himly fand die Hauptmasse dem Terpentinöl isomerisch; Bouchardat konnte nur Produkte von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases erhalten; Gregory's Erfahrung stimmt mit der letzten so ziemlich überein. Letzterer analysirte ein destillirtes Caoutchoucöl, welches bei 35° zu kochen anfing und ein spec. Gew. = 0,666 hatte, aber auch noch gemengt war. Durch Behandlung mit Schwefelsäure gab es ein schwerer siedendes Oel, welches aber vom Eupion sehr verschieden zu sein schien. — Himly fand das gesammte Brandöl braun, von unangenehmem Geruch, einem spec. Gew. = 0,87, mit glänzender Flamme brennbar, in Alkohol und Aether löslich. Im Anfange der Caoutchoucdestillation zeigte sich mit dem Wasser auch ein Oel von entsetzlichem Geruche, welches sich in Säuren unter Abnahme des Geruchs auflöste; im Retortenhalse setzten sich Krystalle eines Ammoniaksalzes ab, dessen Säure noch nicht genau untersucht, aber der Brenzschleimsäure ähnlich ist. Das eigentliche Brandöl gab nun durch fractionirte Destillation Produkte von sehr verschiedener Flüchtigkeit und Schwere. Die flüchtigste, bei 33° zu kochen anfangende Parthie hatte ein spec. Gew. von 0,65, war farblos, unter starker Kälteentwicklung flüchtig, löste Schwefel, Phosphor, Caoutchouc auf, wirkte nicht auf Kalium und Natrium, verband sich mit Chlor und Salzsäure, wurde von Schwefelsäure in der Hitze unter Entwicklung schwefliger Säure und einer graubraunen, harzigen Substanz zersetzt; Himly nennt sie Faradayin, sie ist die Hauptmasse des käuflichen Caoutchoucs. Ueber 95° gehen eine Reihe von farblosen, verbrennlichen, in Alkohol löslichen und sich überhaupt im Wesentlichen wie Faradayin gegen Säure, Salzbilder u. s. w. verhaltende Oele über. Kalilauge zieht etwas Kreosot aus. Durch Behandlung mit Schwefelsäure scheint sich auch Eupion zu bilden. Alle bestehen nur aus C und H. Aus dem zwischen 140 und 280° Uebergehenden gelang es, eine bestimmte Verbindung zu isoliren durch wiederholte Behandlung mit Schwefelsäure und Kali, Rectification über Chlorcalcium, wobei nur das bei 166 — 174° Uebergehende weiter behandelt, das zuletzt erhaltene, bei 168 — 171° kochende Oel mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigt, die Verbindung in Alkohol gelöst, durch Wasser gefällt und endlich mit Aetzkalk vorsichtig zersetzt wurde. Das Produkt, noch einigemal über Kalium rectificirt, nennt Himly Caoutchin. Es ist wasserhell, von angenehmem Geruch, aromatischem Geschmack, einem spec·

Gew. = 0,748; kocht bei 171°,5 (spec. Gew. des Dampfes 4,461), erstarrt nicht bei — 39°, ist neutral, in Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether und Oelen sehr leicht löslich. Es absorbirt Sauerstoff ohne sichtbare Veränderung, wirkt auch nicht auf reducirbare Oxyde, verharzt sich aber doch bei sehr langem Stehen an der Luft. Es löst Caoutchouc nur wenig, besser Harze, Fette, Kampher u. s. w., von Salpetersäure wird es in der Hitze verharzt, mit wasserfreier Schwefelsäure giebt es unter Entwicklung schwefliger Säure eine nicht krystallisirbare, lösliche, aber nicht krystallisirbare Salze gebende Caoutchinschwefelsäure. Von Schwefelsäurehydrat wird es mit rothbrauner Farbe gelöst und dann freiwillig ein bei 203° kochendes, dem Steinöl ähnliches, so wie durch Wasser ein aromatisch riechendes Oel abgeschieden. Von Wasserstoffsäuren, organischen Säuren, Alkalien, Metalloxyden, Salzen wird es nicht afficirt. Einige Chlormetalle nur wirken ähnlich, wie Chlor. Es besteht aus 88,44 C und 11,56 H = $C_5 H_8$. Mit Chlor und Brom vereinigt sich unter Salzsäureentwicklung zu öligen, ätherisch riechenden, brennend schmeckenden Körpern, welche schwerer als Wasser sind, sich nicht ganz ohne Zersetzung destilliren lassen, durch Destillation mit Alkalien ein eigenthümliches Oel geben. Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure werden von Caoutchin absorbirt und braune, rauchende Flüssigkeiten von starkem Geruch und ekelhaftem Geschmack gebildet. Sie sind leichter als Wasser, auch nicht ohne Zersetzung flüchtig, in Wasser wenig, in Alkohol, Aether und Oelen leicht löslich, durch Schwefelsäure, Chlor, Brom und trockne Alkalien und Erden zersetzbar. Die salzsaure Verbindung enthält 70,1 C, 9,6 H, 20,3 Cl = $C_{10} H_{16} Cl_2$ oder $C_{10} H_{16} + H_2 Cl_2$.

Zu zum Theil sehr abweichenden Resultaten gelangte Bouchardat, als er Caoutchouc in einer metallnen Geräthschaft destillirte und die Produkte in erkälteten Vorlagen auffing. In der letzten und kältesten Vorlage fand sich eine äusserst flüchtige, bei — 20° zum Theil krystallirende, mit Schwefelsäure unter Schwärzung Eupion liefernde Flüssigkeit, aus welcher bei + 10° das beschriebene Ditetryl übergeht, zwischen 10 und 18° aber ein in der Kälte nadelförmig krystallisirender, bei — 10° schmelzender, bei 14° kochender, sehr leichter Körper, welcher sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löst, von Schwefelsäure geschwärzt wird und aus CH_2 besteht — Caoutchène. Die erste Vorlage enthielt ein Destillat, welches in der Kälte noch etwas Caoutchen absetzte, und aus mehrern Oelen besteht, deren mindest flüchtiges, Heveène genannt, bei 315° kocht, ein spec. Gewicht = 0,92 hat, sich mit Chlor, Brom und Jod unter Entwicklung von Wasserstoffsäure verbindet, durch Behandlung mit Schwefelsäure eine bei 228° siedende, eupionähnliche Flüssigkeit liefert, übrigens von derselben Zusammensetzung gefunden wurde, wie Caoutchen.

Capitel II.

Wässerige Flüssigkeiten von der trocknen Destillation.

1) Im Allgemeinen.

[Das bei trocknen Destillationen übergehende wässerige Destillat ist im Allgemeinen eine Auflösung von Essigsäure, Brandöl, Brandharz und einem färbenden, übelriechenden, extractähnlichen Stoffe, Brandextract genannt. Dazu kommt bei stickstoffhaltigen Körpern Ammoniak und in einzelnen Fällen einige flüchtige, dem Alkohol und seinen Verbindungen ähnliche Substanzen. Dieses Destillat ist daher im Allgemeinen sauer, von räucherigem Geruch und Geschmack. Aldehyd oder Lampensäure enthält sie nicht. Brandöl und Brandharz werden darin durch die Essigsäure gelöst erhalten, daher durch Alkalien zum Theil ausgefällt, zum Theil gehen sie mit in das gebildete Salz ein. Durch Destillation erhält man zuerst die erwähnten flüchtigen Stoffe, dann eine wässerige, mit Brandöl verunreinigte Essigsäure. Zuletzt bleibt ein aus Brandharz (in Verbindung mit Essigsäure) und Extract bestehender Rückstand. Aether zieht das saure Brandharz aus; Alkohol scheidet dann das Extract in zwei Theile, einen in Alkohol löslichen, sauren, geruchlosen, weichen, braunen, in Wasser nicht vollständig löslichen, stickstoffhaltigen, durch Bleiessig und Zinnchlorür, aber wenig durch Galläpfelinfusion, gar nicht durch Blutlaugensalz fällbaren und einen in Alkohol unlöslichen, braunen, geschmacklosen, übrigens dem vorigen ähnlichen. Fällt man das saure Destillat unmittelbar mit essigsaurem Blei, so wird das saure Brandharz ausgefällt und die Extracte bleiben gelöst.

Ist die saure Flüssigkeit, welche die eben erwähnten Eigenschaften trägt, von Holz erhalten, so nennt man sie Holzsäure (*acidum pyroligneum*). Diese Holzsäure wird im Grossen als Nebenprodukt der Holzverkohlung gewonnen und zu Darstellung von Essigsäure und essigsauren Salzen benutzt; dabei ist nun die Hauptschwierigkeit, die übrigen Stoffe mit genügender Vollständigkeit zu entfernen. Durch Destillation für sich entwickelt die Holzsäure zuerst eine leichte Flüssigkeit, den weiterhin zu beschreibenden Holzspiritus, dann lässt sich ein grosser Theil der Essigsäure zwar farblos, aber nicht frei von Brandöl erhalten und zuletzt kommt eine sehr concentrirte braun gefärbte Säure. Durch Destillation mit Braunstein, oder mit Braunstein und Schwefelsäure, oder mit Braunstein, Schwefelsäure und Kochsalz kann man das Brandöl fast vollständig verharzen und die so erhaltene fast reine Säure durch Behandlung mit Holzkohle vollends von brenzlichem Geschmack und Geruch befreien. Wird dabei aber nicht vorher der

Holzspiritus abdestillirt, so müssen sich mit dem erhaltenen Essig die Oxydationsprodukte desselben mengen. Ueblicher ist die von Mollerat und Pfleckner cultivirte Methode, die gesammte rohe Holzsäure mit Kalk zu sättigen, die klare Lösung abzuziehen, durch schwefelsaures Natron zu zersetzen, das essigsaure Natron durch mehrmalige Krystallisation zu reinigen, durch Erhitzung bis zu anfangender Verkohlung (wobei man sich vor zu grossem Essigverlust hüten muss) das Brandöl zu zerstören und das Salz noch einmal umzukrystallisiren. Man kann auch gleich das Kalksalz rösten. Die so erhaltenen Salze sind dann leicht auf Essigsäure oder andern essigsauren Salze zu benutzen. Der Holzessig bleibt indessen meist etwas schärfer, als der durch Gährung erzeugte. Die conservirenden Eigenschaften, namentlich für thierische Stoffe, welche die rohe Holzsäure ihren brenzlichen Beimengungen verdankt, sind bekannt.

2) Vom Holzspiritus (*spiritus pyroligneus*, *esprit pyroxylique*, *pyroxylic spirit*).

Holzspiritus nennt man, wie schon gesagt, jenes Gemenge flüchtiger Substanzen, welches erhalten wird, wenn man rohen Holzessig für sich so lange destillirt, als das Uebergehende noch einen alkoholartigen Geruch hat. Derselbe ist gelb und und enthält noch viele freie Essigsäure und essigsaures Ammoniak. Er wird daher schon in den Fabriken über gebranntem Kalk rectificirt. Ueber die wahre Constitution der auf diese Weise erhaltenen Flüssigkeit ist man noch keineswegs ganz im Klaren und es wird sich aus dem Folgenden ergeben, dass die in derselben enthaltenen Stoffe nach der Behandlungsart der rohen Flüssigkeit variiren. Es wird daher nöthig sein, zuerst die von verschiedenen Chemikern darin aufgefundenen Stoffe kurz zu characterisiren.

1) Eigentlicher Holzgeist, von Dumas und Peligot. Diese Flüssigkeit, welche meist als Hauptbestandtheil des Holzspiritus angesehen wird und am meisten untersucht worden ist, characterisirt sich sehr durch ihre Verwandtschaft zum Chlorcalcium; wenn man daher den über Kalk destillirten Holzspiritus mit Chlorcalcium behandelt, so bilden sich zwei Schichten, von denen die untere eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium und Holzgeist ist, während die obere aus der weiterhin als Mesit, Methol und Pyroxanthin zu beschreibenden Stoffen besteht. Man erhält diesen Holzgeist durch wiederholte Destillation des Holzspiritus über Kalk, mit Schwefelsäure und wieder über Kalk. Nach Pasch durch Anrühren des Holzspiritus mit Kalkhydrat, Destillation, Wiederholen dieser Behandlung, Filtriren durch Kohle, Schütteln mit Oel, Entfernen des Ammoniaks durch etwas Alaunlösung und abermaliges Destilliren. Man bemerkt, dass die Destillate,

je weiter die Einwirkung des Kalks fortschreitet, um so weniger Mesit enthalten; der Kalk hält also nicht allein den gelben Farbstoff und das Oel zurück (welches letztere bei zu weit getriebener Destillation das Destillat milchig macht), sondern er scheint auch den Mesit zu zersetzen. Durch Sättigung mit Chlorcalcium und Destillation wird der Holzgeist entwässert; er kann auch mittels Chlorcalcium gleich aus dem über Kalk rectificirten Holzspiritus dargestellt werden; sättigt man nämlich letztern mit Chlorcalcium, und destillirt, so gehen bei 100° nur andere Produkte, mit wenig Holzgeist gemengt, über; der Rückstand, mit Wasser gemengt und destillirt, giebt dann den Holzgeist doch nicht immer ganz rein, wie Kane, Dumas und Peligot fanden, sondern nach Weidmann oft noch mit vielem Oele verunreinigt, welches aber, seiner geringen Flüchtigkeit wegen, durch fractionirte Destillation getrennt werden kann. Gmelin erhielt denselben Holzgeist aus Pariser Holzspiritus durch Destillation mit Chlorcalcium, wobei er zurückblieb; aus Wattwyler Holzspiritus wurde er nach vorgängiger Destillation mit Kalkmilch eben so erhalten, bildete aber den bei 60° übergehenden Antheil des Destillats, während die flüchtigeren Antheile die Zusammensetzung des als Xylit zu beschreibenden Körpers hatten. Dieser Holzgeist kocht bei 66,5° und hat ein spec. Gew. = 0,798. Er besteht aus $C_2 H_3 O_2$ und wird von allen Beobachtern übereinstimmend beschrieben.

2) Mesit. Dieser Körper wurde von Reichenbach entdeckt (auch im Laubholztheer nachgewiesen) und fälschlich für identisch mit dem später zu beschreibenden Essiggeist oder Aceton *) gehalten. Wenn man rohen Holzspiritus halb abdestillirt, das Destillat mit Kalkhydrat schüttelt, bis sich letzteres nicht mehr gelb färbt (durch Bindung des gelben Farbstoffs und Verharzung des flüchtigen Oeles), dann mit Alaunlösung behandelt (wobei Ammoniak gesättigt und Farbstoff und Harz mit der Thonerde gefällt wird), destillirt, das Destillat durch Schütteln mit Oel von brenzlichem

*) Gmelin will indessen im Pariser Holzgeist auch etwas Essiggeist (mit welchem Namen zwar auch hier und da noch der Mesit bezeichnet wird, an diesem Orte aber offenbar Aceton gemeint ist) gefunden haben. Er erhielt nämlich durch Sättigung mit Chlorcalcium und Destillation eine Flüssigkeit, welche sich als ein Gemenge von Holzgeist und Aceton zu erhalten schien; sie kochte bei 63°, roch stark und angenehm ätherisch, schmeckte stechend gewürzhaft, brauste mit Salpetersäure stark auf, erhitzte sich und schied ein gelbes, dickes Oel ab, wurde mit Schwefelsäure braun, gab mit Kalium und Kalihydrat dunkelbraune Flüssigkeiten, mit ersterer unter Aufbrausen, bildete mit Chlorcalcium zwei Schichten. Diese Flüssigkeit würde nach Berzelius auch eine Mengung von Holzgeist und Mesit sein.

Anm. des Uebers.

Geruche befreit, durch Kohle filtrirt, umdestillirt und mit Chlorcalcium sättigt, so scheidet sich der Mesit oben ab — während man unten eine Lösung von Chlorcalcium im Holzgeist hat. Nach Reichenbach kocht der Mesit bei 62° und hat ein spec. Gew. von 0,805; brennt mit heller Flamme und löst sich in 3 Theilen Wasser (während Holzgeist und auch Essiggeist sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen). Nach Berzelius dagegen hat der auf obige Art dargestellte Mesit ein spec. Gew. von 0,92, kocht bei 58°, besteht aus $C_6 H_{12} O_4$ und ist überhaupt jener Verbindung identisch, welche durch Destillation von Holzgeist mit Essig- und Schwefelsäure erhalten und für dem Essigäther analog gehalten wird. Nach Berzelius enthält der Holzspiritus ursprünglich nur (oder doch grösstentheils) Mesit, und der Holzgeist entsteht erst bei der Destillation mit Kalk. Reichenbach's Mesit und die als Xylit, Lignon, Liebig'scher Holzgeist beschriebenen Flüssigkeiten sind nur Gemenge von Mesit mit Holzgeist, da bei ihrer Darstellung der erstere nicht vollständig zersetzt und abgeschieden wurde. Reinen Mesit erhielten weder Gmelin noch Weidmann, doch gewann ihn Letzterer durch Destillation von Xylit mit Schwefelsäure, wobei nur der vor Entwicklung schwefliger Säure übergehende Antheil gesammelt wurde; er trennte denselben von Xylit durch Chlorcalcium, welches sich im Mesit nicht auflöst, woraus auch deducirt wird, dass der Xylit keinen fertigen Mesit enthalten haben könne. W. fand in seinem über Chlorcalcium und Aetzkalk rectificirten Mesit 54,5 C, 9,8 H, 35,7 O = $C_6 H_{13} O_3$ und das spec. Gewicht des Dampfes = 2,873. Durch Schwefelsäure erhielt er aus demselben eine Säure mit löslichem Barytsalze, bei Destillation aber Essigsäure, schweflige Säure und Methol, durch Destillation mit oxalsaurem Kali und Schwefelsäure dieselben Produkte, keine Spur von oxalsaurem Holzäther.

3) Xylit (Weidmann, Lignon Gmelin, Liebig'scher Holzgeist). Liebig erhielt aus einem, nach der Ansicht von Berzelius offenbar noch mesithaltigen Holzgeist eine Flüssigkeit, welche er damals für den wahren Holzgeist hielt. Sie war farblos, dünn, kochte bei 60°, hatte ein spec. Gew. = 0,864, löste Chlorcalcium auf und schied dabei etwas Oel ab, und bestand aus 54,7 C, 10,8 H, 34,5 O = $C_4 H_{10} O_2$. Eine fast ganz gleiche Flüssigkeit erhielt Kane bei Behandlung von Holzgeist mit Braunstein und Schwefelsäure. Diese, nach Berzelius aus Holzgeist und Mesit gemengte Flüssigkeit wurde auch von Gmelin und Weidmann beobachtet. Gmelin erhielt sie als ersten bei 61,25° kochenden Antheil des über Chlorcalcium rectificirten Wattwyler Holzgeistes. Nach der Reinigung hatte sie ein spec. Gew. = 0,84, kochte bei 58,75°, roch stark ätherisch, schmeckte stechend gewürzhaft, verhielt sich zu Salpetersäure wie die oben bemerkte acetonhaltige (?) Flüssigkeit, zu Schwefelsäure wie Holzgeist, löste Chlorcalcium nicht auf, liess sich aber mit einer Lösung von Chlorcalcium in Holzgeist mischen.

Die Mischung trennte sich in der Ruhe in zwei Schichten. Weidmann schied seinen Xylit ebenfalls durch Chlorcalcium, von dem er sich bei 100° abdestilliren lässt, vom Holzgeiste. Er fand darin 53,4 C, 10,4 H, 36,2 O $= C_6 H_{14} O_3$. Spec. Gew. des Dampfes 2,264. Mit 4 Th. Schwefels. behandelt, gab er Mesit (und zum Theil dessen weitere, oben erwähnte Zersetzungsprodukte), mit 10 Th. Schwefelsäure ganz dieselbe Säure, wie Holzgeist, nur dass die Flüssigkeit rothbraun gefärbt war und bei Sättigung mit kohlensaurem Baryt der schwefelsaure Baryt gefärbt niederfiel. Mit oxalsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt giebt der Xylit Mesit, etwas Essigsäure, Methol, Holzätherschwefelsäure und kleesauren Holzäther — Resultate, welche die Ansicht von Berzelius über die Natur dieser Flüssigkeit zu bestätigen geeignet sind.

4) Methol. Der Holzspiritus enthält ein flüchtiges Oel, welches sich bei Behandlung mit Chlorcalcium abscheidet und bei Destillation des mit Chlorcalcium verbundenen Antheils zuletzt übergeht. Es enthält dann noch etwas Mesit und Holzgeist, von denen es durch Behandlung mit Wasser und Destillation getrennt werden kann. Es kocht bei 175°, ist farblos, dünnflüssig, an der Luft, so wie bei Behandlung des Holzgeistes mit Kalk wird es verharzt und gelb; es kann daher auch nicht ganz ohne Veränderung destillirt werden. Ganz dasselbe Oel ist es, welches sich nach Weidmann bei Behandlung von Holzgeist, Xylit und Mesit mit Schwefelsäure abscheidet. Es besteht aus 83,4 C, 10,3 H, 6,3 O $= C_{20} H_{30} O$.

5) Pyroxanthin (Eblanin). Der Holzspiritus enthält einen gelben, durch Behandlung mit Kalkhydrat zu entfernenden und aus der Kalkverbindung, wie Pasch beobachtete, zum Theil sublimirbaren Farbstoff. Man erhält denselben nach Gregory durch Behandlung des bei Reinigung des Holzspiritus mit Kalkhydrat erhaltenen Niederschlages mit verdünnter Salzsäure und dann mit Alkohol im Kochen. Die alkoholische Lösung wird abdestillirt und zur Krystallisation gebracht. Durch öfteres Umkrystallisiren erhält man den Stoff rein von Harz. Er bildet dann lange, geruchlose, gelbe, an der Luft bei 134° sublimirende, bei 144° schmelzende, in Wasser nicht, aber in Alkohol, Aether, Essigsäure, wenig in Alkalien lösliche Nadeln; von Schwefel- und Salzsäure wird er mit Purpurfarbe gelöst, aber in dieser Lösung bald verändert; mit Salpetersäure giebt er eine saure, stickstoffhaltige, detonirende Verbindung, mit rauchender auch Oxalsäure; Chlor färbt ihn unter Salzsäureentwicklung in der Wärme braun. Er besteht aus 75,85 C, 5,55 H, 18,60 O $= C_{21} H_{18} O_4$.

Von allen diesen Stoffen hat sich nur der eigentliche Holzgeist einer ausführlichen Untersuchung zu erfreuen. Er wird im Folgenden näher beschrieben werden. Der rohe Holzgeist, wie er von den Fabriken in verschiedenen Graden der Reinheit geliefert wird, kann, wo es der Preis zulässt,

fast ganz wie der Alkohol benutzt werden. Zu manchen technischen Zwecken ist er ihm vorzuziehen, z. B. zu Harzfirnissen. Er löst auch mehrere Stoffe besser auf, als Weingeist.]

3) Holzgeist (Holzalkohol).

Der auf die oben erwähnte Art dargestellte und entwässerte Holzgeist ist farblos, dünnflüssig, von ätherartigem Geruch, brennendem Geschmack, einem spec. Gew. = 0,798. Er kocht bei 66, 5° (60° nach Kane) und sein Gas hat 1,12 spec. Gew. Er brennt mit blauer, im unreinen Zustande röthlicher, Flamme; wird durch Platinmohr und im Glühlämpchen auf ganz analoge Weise, aber viel langsamer, oxydirt, wie der Weingeist, nur dass sich hier statt der Acetylverbindungen Formylverbindungen bilden. Im Kochen stösst er sehr, mit Wasser, Alkohol, Aether ist er gut mischbar. Als Lösungsmittel wirkt er im Allgemeinen wie Weingeist, nur löst er Salze besser, Harze schlechter, als jener. Mit Chlorcalcium bildet er eine krystallinische Verbindung, welche 53, 56 p. C. Chlorcalcium enthält. Eine ähnliche Verbindung giebt er mit Baryterde, dieselbe enthält 29, 6 p. C. Baryt. Alkalien löst er auf, wird aber mit der Zeit davon verharzt. Mit Säuren und Salzbildern giebt er ganz analoge Produkte, wie Weingeist. Man hat daher auch in jeder Hinsicht dieselben Theorien auf ihn angewendet. Er besteht nach übereinstimmenden Untersuchungen aus 37, 7 C, 12, 5 H, 49, 8 O = $C_2 H_8 O_2$; also Methylenbihydrat $C_2 H_4 + H_2 O_2$ oder Methyloxydhydrat $(C_2 H_6 O) + Aq$, je nachdem man Methylen $C_2 H^4$ = oder Methyl $C_4 H_{10}$ als Radikal ansieht, ganz wie bei dem Weingeist. Auch die dort geäusserte Ansicht von Berzelius könnte hier Anwendung finden.

Neuerdings haben jedoch Löwig und seine Schüler, Weidmann und Schweitzer, zu zeigen gesucht, dass der Holzgeist nicht als ein Alkohol betrachtet werden könne. Mit Kalium erhitzt sich nämlich Holzgeist zwar stark, aber ohne Spur von Gasentwicklung, dabei wird die Flüssigkeit gelb und Wasser scheidet dann ein gelbes Oel ab, welches keinen constanten Siedepunkt hat, leichter als Wasser ist, durchdringend riecht und nach Pfefferminzöl schmeckt. Durch Schwefelsäure wird aus dem Holzgeist eine neutrale Verbindung erhalten, welche aber, da sie unter gleichzeitiger Entwicklung von schwefliger Säure, Kohlensäure, Wasser, Essigsäure u. s. w, entsteht und bei Behandlung mit Kalihydrat keinen Holzgeist regenerirt, sondern Methol abscheidet, nicht der Aetherschwefelsäure, sondern etwa dem schwefelsauren Weinöl zu vergleichen ist. Auch die oxalsaure Verbindung regenerirt durch Alkalien keinen Holzgeist.

Wir werden indessen die bisher dargestellten Verbindungen und Zersetzungsprodukte nach der Ordnung und mit dem Namen aufführen, wie sie sich aus der recipirten Theorie ergeben, was uns den Vortheil gewährt, im

Allgemeinen uns auf den Weingeist zurückbeziehen zu können. Die analytischen Resultate verdanken wir fast sämmtlich Dumas und Peligot.

Holzäther (Methylenhydrat, Methyloxyd, *monohydrate de methylène*). Durch Erhitzung von 1 Th. Holzgeist mit 4 Th. Schwefelsäurehydrat soll sich nach Weidmann nur schweflige Säure, schwefel-, essigsaures Methylen und unzersetzter Holzgeist entwickeln. Dumas und Peligot erhielten dabei jedoch im Anfange auch ein permanentes Gas, welches, durch Kali von schwefliger Säure und Kohlensäure gereinigt, farblos erscheint, ätherartig riecht, ein spec. Gew. = 1,617 hat, von Wasser, Wein- und Holzgeist, so wie von Schwefelsäure stark absorbirt wird. Es hat ganz dieselbe Zusammensetzung, wie der Weinalkohol, aber nur das halbe Atomgewicht, ist also $= C_2 H_6 O$ oder $C_2 H_4 + Aq$, oder $C_2 H_6 + O$.

Schwefelsaurer Holzäther (schwefelsaures Methylen, schwefelsaures Methyloxyd, *sulfate de methylène*). Erhitzt man Holzgeist mit 8—10 Th. Schwefelsäure, so erhält man ein schweres Destillat, aus welchem Wasser Holzgeist, Schwefelsäure und schweflige Säure ausziehn; durch Behandlung mit Chlorcalcium, Rectification über Kalk und Verdunsten im *Vacuo* gereinigt bildet es eine farblose, ölige, schwere, bei 188° kochende, unverändert destillirbare, neutrale Flüssigkeit, welche durch Wasser in Holzgeist und Holzätherschwefelsäure zerfällt. Sie enthält 40,9 p. C. Schwefelsäure $= C_2 H_6 O + 2 SO_3$.

Holzätherschwefelsäure (Methylenschwefelsäure, 2fach schwefelsaures Methyloxyd, *acide sulfométhylique*) wird erhalten, wenn man 1 Th. Holzgeist mit 2 Th. conc. Schwefelsäure mischt, gelinde abdampft, mit kohlens. Baryt und Barythydrat sättigt, filtrirt, zur Krystallisation bringt und die Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Methylenschwefelsäure kann im *Vacuo* in farblosen Prismen erhalten werden, zersetzt sich leicht unter Entwicklung von schwefliger Säure, löst sich leicht im Wasser und Alkohol, giebt mit Basen lösliche, mit Krystallwasser krystallisirende Salze, welche in der Hitze schwefelsauren Holzäther entwickeln. Sie haben die Form $(C_2 H_6 O + 2 SO_3) + (RO + SO_3)$. Durch Kalihydrat wird jedoch nach Löwig kein Holzgeist aus ihnen gebildet. Durch Absorption von Ammoniak bilden sich in der Säure zerfliessliche Krystalle, welche 1 At. Wasser weniger enthalten, als dass man sie wie ein Ammoniumoxydsalz betrachten könnte. Sie sind daher als Verbindung von schwefelsaurem Holzäther und wasserfreiem schwefelsaurem Ammoniak zu betrachten. Dumas und Peligot nennen sie Sulfomethylan und betrachten sie als $(C_2 H_6 O + 2 SO_3 + Aq) + (2 SO_2 + N_2 H_4)$. — Der methylenschwefelsaure Baryt besteht aus: 37,8 Baryt, 39,8 Schwefelsäure, 6,8 C, 2,2 H, 3,5 O, 9,9 Aq.

Lässt man wasserfreie Schwefelsäuredämpfe von Holzgeist absorbiren und sättigt dann mit Baryt, so erhält man das in langen rhombischen Pris-

men krystallisirende Barytsalz einer Säure, die man Isomethionsäure nennen könnte. Wenn wasserfreie Schwefelsäure Methyloxydgas absorbirt, entsteht nach REGNAULT neutraler schwefelsaurer Holzäther.

Salpetersaurer Holzäther (salpetersaures Methylen, salpetersaures Methyloxyd, *nitrate de methylène*). Der Holzgeist liefert bei Destillation mit 2 Th. conc. Schwefelsäure und 2 Th. Salpeter unter gehöriger Abkühlung der Vorlage ein Destillat, welches nach nochmaliger Rectification einen neutralen salpetersauren Holzäther darstellt. Derselbe ist farblos, von ätherartigem Geruch, schwerer als Wasser, kocht bei 65°, brennt mit Flamme, löst sich wenig in Wasser, soll mit alkoholischer Kalilösung Holzgeist regeneriren. Enthält 70,01 Salpetersäure, 29,99 Methyloxyd. $= C_2 H_6 O + N_2 O_5$.

Holzätherkohlensäure (Methylenkohlensäure, *acide carbomethylique*) ist nur in der Kaliverbindung auf analoge Weise erhalten worden, wie das ätherkohlensaure Kali.

Chlorkohlenoxydholzäther (*chlorocarbonate de methylène*) bildet sich unter Entwicklung von Salzsäure, wenn Holzgeist Chlorkohlenoxyd absorbirt. Er wird durch Destillation über Bleioxyd gereinigt. Ist farblos, sehr flüchtig, schwerer als Wasser. Besteht aus 25,9 C, 3,4 H, 34,1 O, 36,6 Cl $= C_2 H_6 O + CO_2 + COCl_2$. Mit Ammoniak giebt er eine nadelförmig krystallisirende, nicht weiter untersuchte Verbindung, Urethylan.

Oxalsaurer Holzäther (oxalsaures Methylen, oxalsaures Methyloxyd, *oxalate de methylène*) wird erhalten durch Destillation von gleichen Theilen Oxalsäure, Schwefelsäure und Holzgeist. Er krystallisirt in farblosen, rhomboidalen Prismen, welche bei 51° schmelzen, bei 161° sieden. Soll durch Wasser und Basen in Holzgeist und Oxalsäure zerfallen, was WEIDMANN läugnet, der vielmehr dabei ein der Formel $C_{20} H_{12} O_7$ entsprechendes Oel erhielt. Besteht aus 41,24 C, 5,24 H, 53,52 O $= C_2 H_6 O + C_2 O_3$. Durch Behandlung mit trocknem Ammoniakgas giebt er einen dem Oxamethan ganz analogen Körper $C_2 H_6 O + C_2 O_3 + C_2 O_2 N_2 H_4$, Oxamethylan genannt.

Essigsaurer Holzäther (Synonyme wie oben; nach BERZELIUS dasselbe mit Mesit), wird erhalten durch Destillation von 1 Th. Holzgeist, 1 Th. conc. Essigsäure und 1 Th. Schwefelsäure, Rectification des Destillats über Chlorcalcium und über Kalk. Spec. Gew. 0,101; kocht bei 58°; spec. Gew. des Gases 2,563; löst sich in ziemlich 2 Th. Wasser, leichter in Alkohol und Aether; löst Harze, Oele, Pflanzensäuren und mehrere Salze, aber nicht Caoutchouc auf; erwärmt sich mit Chlorgas unter Bildung eines eigenthümlichen Körpers, erhitzt sich mit Schwefelsäure (s. oben Mesit), wird von Kalkhydrat schwierig unter Bildung von Holzgeist zersetzt, was WEIDMANN abermals läugnet. Besteht aus 49,2 C, 8,3 H, 42,5 O $= C_2 H_6 O + C_4 H_6 O_3$. Auch bei Destillation von Schwefelsäure mit Holzgeist entsteht nach WEIDMANN auch essigsaurer Holzäther.

Ameisensaurer Holzäther, durch Destillation von schwefelsaurem Holzäther mit ameisensaurem Kali erhalten; farblos, sehr flüchtig; spec. Gewicht des Gases 2,084. Besteht aus 40,6 C, 6,8 H, 52,6 O = $C_2 H_6 O$ + $C_2 H_2 O_3$.

Holzätherweinsäure (Methylenweinsäure u. s. w.) wird nach Guerin Varry erhalten durch Auflösen von Weinsäure in kochendem wasserfreiem Holzgeist. Krystallisirt in Prismen, ist farb- und geruchlos, rein sauer. Verhält sich sonst wie die Aetherweinsäure. Besteht aus 36,9 C, 4,9 H, 58,2 O = $C_2 H_6 O$ + 2 $C_4 H_4 O_5$ + Aq.

Holzäthertraubensäure unterscheidet sich von der vorigen durch ein Wasseratom mehr.

Benzoësaurer Holzäther, durch Dumas und Peligot dargestellt wie die entsprechende Aetherverbindung, ist schwerer als Wasser, kocht bei 198,5°, hat in Gasform ein spec. Gew. = 4,7, löst sich nicht in Wasser, besteht aus 71,4 C, 6,2 H, 22,4 O = $C_2 H_6 O$ + $C_{14} H_{10} O_3$.

Schleimsauren Holzäther hat Malaguti dargestellt in kleinen Krystallen und ebenfalls in zwei Modificationen von verschiedenem spec. Gew., aber gleicher Zusammensetzung. Talgsaurer, margarinsaurer, oelsaurer, elaïdinsaurer, korksaurer Holzäther sind durch Laurent dargestellt worden und bestätigen in jeder Hinsicht die Analogie mit den Aetherverbindungen. Dasselbe gilt von dem durch Richardson dargestellten cyanursauren Holzäther, welcher aus 30,6 C, 5,1 H, 23,7 N, 40,6 O = $C_2 H_6 O$ + 2 $C_2 H_2 N_2 O_2$ + Aq besteht. Dass auch eine der Xanthogensäure analoge Holzäther — Schwefelkohlenstoffsäure (Methyloxydsulfocarbonat) existirt und auf gleiche Weise entsteht, fanden Dumas und Peligot.

Chlormethyl (chlorwasserstoffsaures Methylen) wird erhalten durch Destillation von Holzgeist mit 2 Th. Kochsalz und 3 Th. Schwefelsäure. Es ist ein permanentes, farbloses Gas, von ätherartigem Geruch, einen spec. Gew. = 1,73; brennt mit grün gesäumter Flamme. Es ist = $C_2 H_6 Cl_2$. In glühenden Porcellanröhren soll es in Salzsäure und ein mit gelber Flamme brennbares, mit Chlor im directen Sonnenlichte sich verbindendes Gas (Methylen?) zerfallen.

Jodmethyl bildet sich durch Destillation von 8 Th. Jod mit 12 Th. Holzgeist und kleinen Mengen Phosphor, ist flüssig, von einem spec. Gew. = 2,237, farblos, kocht bei 40—50°. Spec. Gew. des Gases 4,88. Besteht aus 9,0 C, 2,2 H, 88,0 I = $C_2 H_6 I_2$.

Fluormethyl entsteht durch Destillation von schwefelsaurem Holzäther mit Fluorkalium; ist gasförmig, mit blauer Flamme brennbar.

Cyanmethyl, analog dargestellt, ist flüssig. Durch Behandlung von holzätherschwefelsaurem Kali mit Cyaneisenkalium erhielt GREGORY ähnliche Produkte wie beim ätherschwefelsaurem Kali.

Schwefelmethyl ist ölig, von Knoblauchgeruch, schwerer als Wasser. Auch ein Schwefelwasserstoff — Schwefelmethyl (Methylenmercaptan) hat GREGORY dargestellt, indem er holzätherschwefelsaures Kali mit einem Sulfhydrat destillirte und verdünnte Kalilauge vorschlug. Das Destillat schwimmt auf der Lauge, riecht sehr unangenehm, kocht schon bei 21°, giebt mit Quecksilberoxyd ein farbloses, krystallisirbares, in Alkohol lösliches Salz, mit Bleizucker einen gelben Niederschlag.

Chlor wirkt nach KANE sehr heftig auf Holzgeist. Bei sehr vorsichtigem Verfahren erhält man endlich ein schweres Oel, über welchem eine saure Flüssigkeit steht. Das Oel schmeckt sehr scharf, kocht schwer, ist unter theilweiser Zersetzung mit Wasser destillirbar, giebt mit Kali ameisensaures Kali und ein dem Chlorformyl etwas ähnliches Oel. Besteht aus 21,94 C, 1,34 H, 10,82 O, 66,00 Cl = $C_6 H_4 O_2 Cl_6$. Der Körper ist dem Chloral analog; unterscheidet sich aber davon durch ein *plus* von 1 At. Formyl ($C_2 H_2$). KANE sieht daher das Chloral an als $C_2 H_2 Cl_6 + C_2 H_2 O_2$ *minus* $H_2 O$, die vorliegende Verbindung als $C_2 H_3 Cl_6 + C_2 H_2 O_2$ (formylige Säure) *minus* $H_2 O$. Nach BERZELIUS kann man sie als aus Chlorkohlenoxyd und der Chlorverbindung eines Radikals $C_4 H_4$ (*Succinyl*) zusammengesetzt denken. — Auf die Holzätherarten wirkt Chlor nach MALAGUTI im Allgemeinen wie auf die Weinätherarten; LAURENT fand für essigsauren Holzäther etwas abweichende Resultate. Er erhielt ein Produkt, welches er destillirte, vom Destillate die ersten Theile wegthat und nur die letztern wiederholt destillirte, bis der Siedepunkt constant 145°, das Produkt schwerer als Wasser und farblos war. Diese Flüssigkeit bestand aus 20,5 C, 1,7 H, 15,7 O, 62,1 Cl = $C_6 H_6 O_3 Cl_6$. Durch Kalihydrat wird sie zersetzt, entwickelt einen reizenden Dampf, bildet Chlorcalcium und ameisensaures Kali und scheidet ein Oel ab, welches aus 55,9 C, 2,9 H, 71,2 Cl besteht = $C_2 H_2 Cl_2$.

Durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure wird der Holzgeist oxydirt; es entwickelt sich zuerst bei 40° viel Aldehyd und Formal, dann bei 60—65° unzersetzter Holzgeist und Liebigscher Holzgeist (Xylit, den jedoch KANE als eigenthümliche Verbindung betrachtet und Formosal nennt), zuletzt Ameisensäure. Das Formal KANE's (Formomethylal DUMAS) ist eine farblose, aromatisch riechende, bei 38° kochende, mit Wasser leicht mischbare Flüssigkeit. Das spec. Gew. des Dampfes ist 2,468. Es besteht aus 45,85 C, 9,28 H, 44,90 O = $C_3 H_{10} O_3$, welche Formel schon sehr verschiedenartige Interpretationen gefunden hat.

Mit Chlorkalk destillirt soll Holzgeist nach DUMAS und PELIGOT unreines Chlorformyl liefern.

4) Vom Essiggeist (*Aceton*) und seinen Verbindungen.

[Es ist oben angegeben worden, dass nach Gmelin der Pariser Holzgeist etwas Aceton zu enthalten scheine, auch ist von der Verwechslung des Mesits mit Aceton die Rede gewesen. Aceton ist aber nur ein Produkt von Zerstörung der Essigsäure und wird nur dann in einer Destillationsflüssigkeit vorkommen, wenn der zerstörte Körper essigsaure Salze enthielt. Pelouze und Liebig haben neuerdings dargethan, dass Essigsäuredämpfe von glühenden Kohlen in einer Röhre in Kohlensäure, Wasser und Essiggeist, der sonach am reinsten erhalten wird, zerlegt werden. Gewöhnlich wird er jedoch dargestellt durch trockne Destillation essigsaurer Alkalien oder essigsauren Baryts, wobei eigentlich nur Essiggeist und kohlensaures Salz gebildet werdet sollte, aber in der Regel Brandöle und unzersetzte Essigsäure sich beimengen. Man trennt den Essiggeist, der durch Kälte condensirt werden muss, durch Filtration von aufschwimmendem Oele, schüttelt ihn mit Baumöl, rectificirt ihn über Kalk und wiederholt diess. Zuletzt wird er durch Chlorcalcium entwässert. Das Aceton (Essiggeist, Essigalkohol, *aether s. spiritus pyroaceticus, acetone, mesitic alcohol*) ist gewissermassen der Repräsentant jener neutralen Substanzen, welche viele organische Säuren liefern, wenn sie mit Ueberschuss von Basen destillirt werden, und welche sich nur durch Kohlensäureverlust zu bilden scheinen. Von diesen Stoffen, deren Namen sich in „on" endigen, haben wir die meisten gleich an den betreffenden Orten abgehandelt. Von allen ist nur das Aceton näher untersucht und es fragt sich ob die Analogie der Entstehung auch von einer Analogie der Eigenschaften begleitet ist; wenigstens ist diess nach den Untersuchungen, welche Kane angestellt hat, sehr zweifelhaft. Kane sieht im Aceton eine neue Alkoholart (Essigalkohol). Löwig hat indess gefunden, dass sich Kalium eben so, wie zu Holzgeist verhält. Die Lösung, mit Wasser und Kalk destillirt, giebt ein leichtes flüssiges Oel, welches durch Destillation in einen dünnen, sauerstoffreichen, und einen dickflüssigen, dem ölbildenden Gase isomerischen Theil zerfällt. Das Aceton könnte demnach kein Hydrat sein, wohl aber ein dem Aether analoges Oxyd.] Ueber das Aceton und seine Verbindungen ist bis jetzt Folgendes bekannt: Reiner Essiggeist ist farblos, von eigenthümlichem, dem Essigäther etwas ähnlichem Geruche, brennendem Geschmacke, einem spec. Gew. = 0,7921. Er kocht bei 556°; der Dampf hat ein spec. Gew. = 2,006. Er ist mit klarer Flamme brennbar, an der Luft unveränderlich, mit Wasser, Alkohol, Aether und Holzgeist mischbar, durch Alkalien unveränderlich; er löst Chlorcalcium nicht auf und besteht aus 62,5 C, 10,5 H, 27,0 O = $C_3 H_6 O$. Kane betrachtet ihn in Folge seiner Untersuchungen

als $C_6 H_{12} O_2$, also als Bihydrat von $C_6 H_6$ (Mesitylen oder Oenol nach Berzelius) oder als Hydrat von $C_6 H_{10} O$ (Mesitylenhydrat, Oenyloxyd Berzelius). Die noch keineswegs in jeder Hinsicht mit hinreichender Genauigkeit untersuchten Zersetzungsprodukte und Verbindungen sind Folgende:

Oenol (Mesitylen); destillirt man 2 Vol. Essiggeist mit 1 Vol. Vitriolöl vorsichtig, so erhält man eine wässerige, an schwefliger Säure reiche Flüssigkeit und auf dieser ein Oel, welches gewaschen und mit Chlorcalcium rectificirt wird. Es ist leicht, farblos, von mildem Knoblauchgeruch, kocht bei 135,6°; giebt mit Salpetersäure eine aldehydartige Flüssigkeit, mit Salzbildern Verbindungen eines abgeleiteten Radikals und besteht aus 90,1 C, 10,4 H = $C_6 H_8$ oder $C_3 H_4$.

Oenyloxyd (Mesityloxyd, Essiggeistäther) bildet sich allemal bei Behandlung von Essiggeist mit Schwefelsäure, wird aber sehr leicht wieder zerstört, daher man es auf diese Art nur durch Oenol und Essigäther verunreinigt erhält. Versetzt man aber die wässerige Lösung des unten zu erwähnenden Chlorönyls mit Kalihydrat im Ueberschuss, destillirt und rectificirt das erhaltene Oel über Chlorcalcium, so erhält man eine farblose, brennbare, bei 120° kochende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche aus 73,6 C, 10,6 H, 15,8 O = $C_6 H_{10} O$ besteht.

Chlorönyl (Mesitylchlorid, Oenylchlorid) bildet sich, wenn man Salzsäuregas von Essiggeist absorbiren lässt, die gesättigte Lösung mit Wasser wäscht und mit Bleioxyd und dann mit Chlorcalcium digerirt. Doch ist es so unrein. Reiner erhält man es durch vorsichtige Behandlung von Essiggeist mit Chlorphosphor, Verdünnung mit Wasser und Entwässerung des abgeschiedenen, von Essiggeist und Oenyloxyd ein ganz freien Oels mit Chlorcalcium. Es enthält 47,3 C, 6,7 H, 46,0 Cl = $C_6 H_{10} O_2$.

Jodönyl wird wie Jodäthyl dargestellt. Es ist äusserst zersetzbar, gewöhnlich durch eine gelbe und eine krystallisirbare Substanz verunreinigt.

Schwefelönyl soll durch Destillation von Chlorönyl mit Schwefelkalium, als leichte, gelbe, unangenehm riechende, sehr zersetzbare Flüssigkeit entstehen.

Oenyloxydschwefelsäure (Mesitylenschwefelsäure, *acide sulfomesitylique*). Das Oenyloxyd giebt mit Schwefelsäure zwei saure Verbindungen. Die eine wird durch allmählige Vermischung von Essiggeist mit seinem halben Vol Schwefelsäure, Verdünnen und Sättigen mit kohlensaurem Baryt oder Kalk, die andere auf gleiche Art, aber aus 1 Vol. Essiggeist und 2 Vol. Schwefelsäure erhalten. Beide Kalksalze sind mit Wasser krystallisirbar (das zweite jedoch zerfliesslich), mit Flamme brennbar, die freien Säuren lassen sich nicht zur Trockne bringen. Das erste Kalksalz enthält

23,7 Kalk, 33,3 Schwefelsäure, 30,3 C, 4,4 H, 8,3 O = $C_6 H_{10} O$ + $8O_3$ + Ba O; das zweite 70,5 schwefelsauren Kalk, 18,5 C, 3,3 H, 7,7 O = $C_{10} H_6 O$ + 2 Ca O, $8O_3$.

Oenylphosphorsäure (Mesitylphosphorsäure, *acide phosphomesitylique*). Das Natronsalz dieser Säure soll entstehen, wenn man wasserfreie Phosphorsäure in Essiggeist auflöst und die Lösung mit Natron sättigt. Das Salz bildet rhomboidale, an der Luft verwitternde Tafeln, welche 48,8 phosphorsaures Natron, 29,0 Essiggeist und 22,2 Wasser enthalten = $C_6 H_{10} O$ + 2 NaO + $P_2 O_5$ + 6 Aq.

Oenylunterphosphorige Säure (*acide hypophosphomesitylique*) soll sich bilden, wenn Jodönyl dargestellt wird. Sie bildet die dort erwähnte krystallinische Verunreinigung. Man löst sie in Wasser, sättigt die bittere Lösung mit kohlensaurem Baryt, dampft ab, zieht wiederholt mit Alkohol aus. Man hat dann ein krystallinisches Pulver, welches mit Flamme unter Bildung von Phosphorsäure brennt und sich schwer wieder in Wasser löst. Sie enthält 44 p. C. Baryt, 20,0 C und 3,2 H.

Chlorpteleyl (Pteleylchlorid). Oenol absorbirt Chlorgas unter Entwicklung von Salzsäure und Bildung einer krystallinischen Substanz, welche als Aether wiederholt umkrystallisirt wird. Die Verbindung bildet dann farblose, vierseitige, in hoher Temperatur sublimirbare, unlösliche, durch Alkalien unveränderliche Krystalle. Sie bestehn aus 49,15 C, 4,34 H, 46,51 Cl = $C_6 H_6 Cl_2$. Kane nimmt darin ein Radikal $C_6 H_6$, Pteleyl, an.

Jodpteleyl soll die beim Jodönyl erwähnte gelbe Verunreinigung sein; es bildet gelbe, sublimirbare, in Wasser unlösliche, in Aether lösliche Schuppen, giebt in glühenden Röhren Kohle, Jod und etwas Jodwasserstoff.

Salpetrigsaures Pteleyloxyd. Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht auf Essiggeist; concentrirte wirkt so heftig, dass die Einwirkung künstlich gemässigt werden muss. Man erhält ein blassgelbes Oel, welches sich durch Chlorcalcium entwässern lässt. Es besteht aus einem dünnflüssigen und einem dickflüssigen Theile, welche sich nicht ganz trennen lassen. Jener ist schwerer als Wasser, durch Wasser zersetzbar, in Alkalien löslich, in der Flamme explodirt es. Die Analysen haben wegen der Beimischung des dikkern Antheils wenig Werth, sie haben 44,6 — 50,4 C und 4,0 — 4,5 H.

Mesityl-Aldehyd (Pteleylaldehyd, *mesitic-aldehyd*) nennt Kane den dickflüssigen mit dem vorigen gemengten Körper. Man erhält ihn rein, wenn man Salpetersäure unmittelbar mit Oenol kocht, nach Erschöpfung der Reaction das ölige Produkt mit Wasser wäscht und über Chlorcalcium trocknet. Er ist ein röthlichgelbes, dickes, süsslich riechendes, in Wasser schwer, in Alkalien leicht lösliches Oel, welches mit Ammoniak eine krystallisirbare lösliche Verbindung bildet, und mit salpetersaurem Silber einen gelben, allmählig schwarz werdenden aber nur durch Kalizusatz vollständig metallisch

reducirbaren Niederschlag giebt. Er besteht aus: 65,9 C, 7,0 H, 27,1 O = $C_6 H_8 O_2$.

Mesitylchloral (*mesitic-chloral*). Dass Essiggeist durch Behandlung mit Chlor unter Salzsäureentwicklung ein schweres Oel gebe, war schon länger durch Macaire und durch Liebig bekannt. Ueber Chlorcalcium getrocknet ist dieses Oel farblos, kocht bei 126,5°, ist nicht ohne Zersetzung destillirbar, riecht äusserst scharf und reizend, besteht aus 28,5 C, 3,0 H, 56,8 Cl, 11,7 O = $C_6 H_8 Cl_4 O_2$. Durch Behandlung mit Alkalien giebt der Körper Chlormetalle und Salze einer neuen Säure, welche = $C_6 H_6 O_3$ + Aq zu sein scheint und Pteleylsäure (*pteleic acid*) genannt wird. Auch durch Behandlung des Essiggeists mit übermangansaurem Kali erhält man nach Kane zwei neue Säuren.

Dumasin nennt Kane einen von ihm unter dem Destillationsprodukten des essigsauren Kalks zuerst bemerkten, aber auch nach Marchand überall da, wo Aceton gebildet wird bei hoher Temperatur und gegen das Ende der Operation vorkommenden Körper. Von Aceton kann derselbe nicht gut durch Destillation getrennt werden, wenn man aber dumasinhaltigen Essiggeist mit Schwefelsäure mischt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Kalk oder Baryt sättigt, so scheiden sich auf der Oberfläche ölige Tropfen von Dumasin aus, welche sich durch Destillation reinigen lassen. Es ist eine farblose Flüssigkeit von Harzgeruch, welche bei 120° kocht. Spec. Gew. des Dampfes 5,204. Besteht aus 78,8 C, 10,5 H, 10,7 O = $C_{10} H_{16} O$, ist also dem Kampfer isomerisch.

Metaceton hat Fremy eine Flüssigkeit genannt, die sich neben Aceton bei Destillation von Zucker, Stärke und Gummi mit Kalk bildet. Sie ist farblos, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Aceton löslich, kocht bei 84°. Sie besteht aus 73,6 C, 10,0 H, 16,4 O = $C_6 H_{10} O$, ist also wie Oenyloxyd zusammengesetzt.

5) Ueber Alkarsin, Alkargen und Hydrarsin.

[Die von Cadet entdeckte, durch Destillation von essigsaurem Kali mit arseniger Säure entstehende brennbare Flüssigkeit ist schon lange als Cadetsche Flüssigkeit bekannt. Bunsen hat die Flüssigkeit näher untersucht. Wir geben die Resultate an, ohne uns in das kleine Detail der mit der ausserordentlichsten Vorsicht und eigentlich nur im Freien völlig gefahrlos auszuführenden Processen einzulassen. Destillirt man gleiche Theile essigsaures Kali und arsenige Säure, so erhält man in der Vorlage eine Schicht metallisches Arsen, eine braune ölige Schicht und eine wässerige, hauptsächlich Essigsäure und Aceton enthaltende. Nur durch letztere wird die vorige vor der Entzündung geschützt, sie muss daher unter ganz beson-

dern Vorsichtsregeln herausgenommen, mehrmals mit kaltem und luftfreiem Wasser gewaschen, in kaltem, luftfreiem Alkohol gelöst, durch Wasser gefällt und in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas über Aetzkali oder Aetzbaryt (in einem eigenthümlichen Apparate) rectificirt werden. Das Produkt heisst Alkarsin. — Das Alkarsin ist farblos, wasserhell, von einem spec. Gew. = 1,46, unangenehmem, reizendem Geruch, der lange haftet und ähnlichem Geschmack. Es juckt auf der Haut, wirkt sehr giftig und die Dämpfe greifen die Luft an; es kocht bei 150°, das spec. Gew. des Dampfes ist 6,5. Ueber 195° zersetzt es sich. Ueber — 23° wird es krystallinisch. An der Luft raucht es stark, entzündet sich fast augenblicklich von selbst und verbrennt zu Kohlensäure, Wasser und arseniger Säure. In starker Kälte oder unter Wasser absorbirt es den Sauerstoff langsamer und dann bilden sich zwei neue Verbindungen, eine flüchtige, sehr übelriechende und nicht weiter untersuchte (Hydrarsin) und das weiterhin zu beschreibende krystallinische Akargen. In Wasser löst es sich nicht, leicht in Alkohol und und Aether. Phosphor und Schwefel werden unverändert gelöst; in Chlorgas verbrennt das Alkarsin zu Salzsäure und Chlorarsen; Jod löst sich auf und giebt weisse in Jodüberschuss lösliche Krystalle; Brom erhitzt sich stark und bildet eine braune flockige Substanz. Kalium explodirt in der Hitze mit Alkarsin; Aetzkali wird mit brauner Farbe gelöst; Quecksilberoxyd wird reducirt; Sublimat wird in eine weisse Masse verwandelt, welche aus Calomel und einer löslichen, seidenglänzenden, schuppigen Substanz besteht. Mit rauchender Salpetersäure explodirt das Alkarsin ebenfalls. Mit den Wasserstoffsäuren bilden sich in der Wärme unter Wasserbildung flüchtige, übelriechende Flüssigkeiten. Die Chlorverbindung ist schwerer als Wasser, kocht über 100°, wo sich auch die Dämpfe von selbst entzünden, erstarrt nicht bei — 40°, verwandelt sich aber, an der Luft allmählig in schöne Krystalle. Sie ist in Wasser und Alkohol löslich; ihre salpetersaure Lösung wird von salpetersaurem Silber gefällt; die wässerige Lösung giebt mit Sublimat einen schuppigen Niederschlag, der sich durch Kochen mit Wasser in Calomel und einen flüchtigen Stoff zersetzt; mit alkoholischer Kalilösung zerfällt sie in Chlorkalium, arsenigsaures Kali und einen ganz entsetzlich riechenden, flüchtigen, chlorfreien Körper (Hydrarsin?). — Das Alkarsin besteht nach übereinstimmenden Analysen von Bunsen und Dumas aus 21,65 C, 5,34 H, 73,01 As $= C_4 H_{12} As_2$ d. h. Alkohol, der Arsen statt des Sauerstoffs enthält. Berzelius giebt jedoch an, Bunsen habe durch neuere Versuche 7,6 p. C. Sauerstoff (die vom Arsen abzuziehen sind) gefunden, wodurch die Formel $C_4 H_{10} As_2 + Aq$ werden würde. Die Chlorverbindung (Chlorarsin) ist $= C_4 H_{10} As_2 + H_2 Cl_2$.

Unter Wasser verwandelt sich das Alkarsin, wie schon gesagt, allmählig in eine krystallinische Substanz, von welcher man die Flüssigkeit

abgiesst, sie dann in kaltem Wasser auflöst, wobei arsenige Säure zurückbleibt, die Lösung filtrirt, concentrirt, nach dem Erkalten wieder in sehr wenig kochendem absolutem Alkohol auflöst, krystallisiren lässt, die Krystalle mit eiskaltem Wasser wäscht und dann noch durch Vermischen mit Eisenoxydhydrat, Wiederauflösen in Alkohol und Krystallisiren von den letzten Resten arseniger Säure reinigt. Das Alkargen bildet glänzende, farblose, rhombische Prismen, ohne Geruch und Geschmack, schmilzt bei 200° (erstarrt bei 90° krystallinisch), zersetzt sich bei 230°, zerfliesst an feuchter Luft, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, weniger in Alkohol und Aether. Von Säuren wird es kaum verändert, selbst von Salpetersäure und Königswasser nur unvollständig zersetzt. Mit Alkalien, Erden, Kupfer- und Eisenoxyd bildet es lösliche, extractähnliche Verbindungen. Es besteht aus 16,97 C, 4,88 H, 50,72 As, 27,43 O = $C_4 H_{14} As_2 O_5$. Das Alkargen ist nicht giftig.]

Capitel III.

Von der bei der trocknen Destillation entwickelten Gasen.

[Die sich bei der trocknen Destillation entwickelnden Gase sind im Allgemeinen Kohlensäure, Kohlenoxydgas, ölbildendes Gas, Kohlenwasserstoff im Minimo, Wasserstoff, wozu bei stickstoffhaltigen Körpern noch Antheile von Stickstoff, bei schwefelhaltigen von Schwefelwasserstoff kommen. Von den in dem Gase aufgelösten, aber durch Erkältung oder wenigstens durch starken Druck condensirbaren flüchtigen Kohlenwasserstoffen (welche bereits beschrieben wurden und namentlich aus Oel in grosser Menge erhalten werden), so wie etwa von dem vorhandenen Ammoniaksalzen wird hierbei abstrahirt, obgleich bei Benutzung der entwickelten Gase zur Beleuchtung sehr auf diese Beimengungen Rücksicht genommen werden muss. Jene Gase werden nur je nach der Zusammensetzung des zu zersetzenden Körpers und je nach der Temperatur in verschiedenen Verhältnissen entwickelt. Der Einfluss der Zusammensetzung bedarf keines Beweises; den Einfluss der Temperatur anlangend, so erinnere man sich, dass Kohlensäure in hoher Temperatur von Kohle zu Kohlenoxyd reducirt, ölbildendes Gas aber in Kohle und Kohlenwasserstoff oder Wasserstoff zersetzt wird. Oelbildendes Gas und Kohlensäure gehören daher mehr gelinderen Temperaturen und dem Anfange der Operation an. — Man wendet bekanntlich die durch trockne Destillation entwickelten Gasgemenge als Beleuchtungsmittel an. Die Leuchtkraft wird gewöhnlich als allein abhängig von der Menge des ölbildenden Gases angesehen, daher man auch vorzugsweise die aus Steinkohlen, Oel und Harz entwickelten Gase anwendet, auch die Güte eines Leuchtgases namentlich nach der

Grösse des Antheils bemisst, der bei Verbindung mit Chlorgas verschwindet. Indessen hat doch neulich Selligues gezeigt, dass gewisse Gemenge von Wasserstoff, Kohlenoxyd und ölbildendem Gase stärker leuchten, als reines ölbildendes Gas und es ist lange bekannt, dass die erwähnten flüchtigen Kohlenwasserstoffe die Leuchtkraft beträchtlich vermehren. — Vor der Benutzung wird das Leuchtgas durch verschiedene Condensations- (und Refrigerations-) Vorrichtungen, und wenn Ammoniak und Schwefelwasserstoff da ist, durch Kalkmilch von den Beimengungen gereinigt. Aber auch des gereinigten Leuchtgases Zusammensetzung variirt sehr, daher sich etwas Allgemeines darüber nicht bestimmen lässt]

Capitel IV.

Von der Kohle.

[Der Rückstand einer jeden trocknen Destillation besteht wesentlich aus Kohle (deren Eigenschaften aus der anorganischen Chemie bekannt sind), welche bei unschmelzbaren Körpern die Gestalt des Körpers im Allgemeinen beibehält, bei schmelzbaren aber eine blasige aufgetriebene, glänzende Masse bildet. Als Mittelglied ist die wenig poröse, aber glänzende Kohle als unschmelzbarer, aber mit schmelzbaren Stoffen (Harz, Fett u. u. w.) durchdrungener Körper anzusehen. Durch sehr starkes Glühen in verschlossenen Räumen wird die Kohle grauer, glänzender und ganz dem Graphit ähnlich, weil sie dann noch eine kleine Menge zurückgehaltenen Wasserstoffs abgiebt. Natürlich finden auch hier eine Menge specielle, zum Theil von der Natur und Quantität der fixen Aschenbestandtheile abhängige Unterschiede Statt. Im Grossen wendet man an die Holzkohlen und die Kohlen der Steinkohlen — Coaks genannt. Aber bei der Darstellung im Grossen, deren verschiedene Methoden sämmtlich auf möglichste Vermeidung des Lufteinflusses, bei gleichzeitiger grösster Oekonomie, hinarbeiten, wird natürlich weder die ganze mögliche Ausbeute, noch auch ganz reine Kohle erhalten. Die öligen Produkte u. s. w. geben dabei Nebennutzungen. Die bekannte Eigenschaft der Holzkohle Riechstoffe, Farbstoffe u. s. w., selbst manche Metalloxyde in ihren Poren zu condensiren oder resp. aus ihren Lösungen zu fällen *), wovon so vielfache Anwendung gemacht wird, scheint zum Theil von solcher Verunreinigung abzuhängen, wenigstens geht sie durch sehr starkes Ausglühen, bis die Kohle grauschwarz wird, verloren. Ungeglühte Kohlen leiten die Elektricität nicht und die Wärme nur schlecht.]

*) Wobei auch eine Art von Wahl nach Verwandtschaftsgraden Statt zu finden scheint. Anm. des Uebers.

Capitel V.

Von der Verbrennung und ihren Produkten.

[Es bedarf keines besondern Erweises, dass die Produkte der vollständigen Verbrennung eines stickstofffreien Pflanzenstoffs in sauerstoffhaltiger Luft nur Kohlensäure und Wasser sein können. Die unter den gewöhnlichen Umständen Statt findende Verbrennung ist aber weit entfernt, eine vollständige zu sein, da die Temperatur und der Luftwechsel selten bedeutend genug sind, um die gas- und dampfförmigen Produkte, welche sich durch die Hitze aus den noch nicht wirklich brennenden Theilen des Körpers entwickeln, schnell genug zu verbrennen, ehe sie unter die erforderliche Temperatur abgekühlt werden. Die Flamme selbst, als körperliche Erscheinung, beruht aber nur auf der Entwicklung solcher dampfförmiger, mit mechanisch fortgerissenen vermengter, Theile, welche, so lange sie noch die erforderliche Temperatur haben, in Berührung mit der Luft ins Glühen gerathen und eine Art von Mantel um den brennenden Körper bilden, innerhalb dessen keine Verbrennung mehr Statt findet, weil nur entsauerstoffte Luft hineingelangt; darauf beruht die bekannte Struktur der Flamme. Je vollständiger nun an der Oberfläche dieses Mantels der Luftwechsel und je energischer in dessen Folge der chemische Process, je höher die Temperatur ist, desto weniger von diesen flüchtigen Theilen werden unverbrannt entweichen, sich an der Luft bis zum Sichtbarwerden abkühlen und Rauch bilden. Der Rauch besteht also aus Wasserdampf, condensirbaren Produkten der trocknen Destillation und, je nach der Natur des brennenden Körpers, aus mehr oder weniger fein zertheilter Kohle, da der Wasserstoff immer vorzugsweise verbrannt wird. Condensirt sich der Rauch an kalten Körpern, so bildet er Russ, einen Absatz, welcher aus Kohle, Brandharz, Brandextract und mechanisch fortgerissenen Aschenbestandtheilen besteht und sich bei sehr harzigen und öligen Stoffen sehr der reinen Kohle nähert (Kienruss, Lampenruss). Der Russ von Holz ist dagegen seiner Hauptmasse nach Brandextract und Brandharz, dessen Säure durch die Aschenbestandtheile gesättigt, und welches zum Theil auf die früher angegebene Art huminartig verändert ist. Wasser löst fast die Hälfte des Russes auf, aus der Lösung fällt Essigsäure ein saures Brandharz, aus welchem Braconnot einen besondern Stoff, Asbolin, isolirt haben will, indem er es wiederholt mit Wasser behandelte, das Ungelöste allemal absonderte, zuletzt die Lösung eindampfte und mit Aether auszog, welcher bei Verdampfung ein scharfes, gelbes, leichtes, schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Oelen lösliches Oel zurückliess. — Leicht verbrennliche Substanzen entwickeln

nicht immer bei der Verbrennung so viel Hitze, um alle harzigen und öligen Produkte verflüchtigen zu können. Sie hinterlassen dann, namentlich bei gewisser Leitung des Verbrennungsprocesses eine mit Brandharz und Brandöl reichlich geschwängerte leichte Kohle. Ein solcher Rückstand ist die hier und da zu äussern medicinischen Anwendungen sehr empfohlene, aus Papier erhaltene Pyrothonide, deren Wirkung nur auf dem scharfen Brandharz und Brandöl beruht. — Nach der Verbrennung bleibt in der Regel zuerst eine Kohle, welche bei anhaltender Erhitzung an der Luft vollends verglimmt; der letzte Rückstand enthält dann die anorganischen fixen Bestandtheile des Pflanzenstoffs und heisst Asche. In der Asche kommen fast allgemein vor, als Basen: Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und Manganoxyd; als Säuren: Kieselsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor. Die Hauptmasse pflegen kohlensaurer Kalk, Chlornatrium, zuweilen Chlorkalium, kohlensaures Natron und kohlensaures Kali zu bilden; diess richtet sich natürlich nach den in den Pflanzen enthaltenen Salzen, wobei zu bemerken ist, dass Salze mit organischen Säuren bei der Verbrennung in kohlensaure verwandelt werden, vielleicht auch in der Hitze andere Veränderungen mit den Salzen vorgehen. Von der Asche wird namentlich dann Anwendung gemacht, wenn sie viel kohlensaures Kali wie z. B. die Asche der meisten Hölzer, oder viel kohlensaures Natron, wie die Asche der Salzpflanzen und Seetange enthält. Man laugt sie dann mit Wasser aus und nennt die Gesammtmasse der löslichen Salze im ersten Falle Potasche, im zweiten Soda, in welchen Produkten indessen das reine kohlensaure Alkali oft nur wenige Procente beträgt. Die Aschenmenge, welche verschiedene Pflanzentheile beim Verbrennen liefern, ist äusserst verschieden, man ist auch noch keineswegs über die Rolle, welche die anorganischen Salze in der Oekonomie der Pflanzen spielen, aufs Reine, wie sich aus der folgenden Abtheilung ergeben wird.]

Dritte Abtheilung.

Chemische Pflanzenphysiologie.

In dem folgenden Abschnitte *) werden wir uns streng nur auf Andeutung dessen beschränken, was bis jetzt für Aufklärung der chemischen Seite des Pflanzenlebens geschehen ist — und diess ist vor der Hand noch sehr unbedeutend, wovon der Grund wohl besonders darin zu suchen ist, dass die Pflanzenanatomen erst neuerdings den Chemikern anfingen, Mittel an die Hand zu geben, um die einzelnen Säfte und Organe der Pflanze für sich zu studiren. Es ist aber wohl von selbst klar, dass eine klare Erkenntniss der chemisch-vitalen Processe in der Pflanze nur auf diese Weise gewonnen werden kann. Unsere sehr aphoristischen Kenntnisse in dieser Hinsicht erstrecken sich vor der Hand eigentlich blos über die von der Pflanze aufgenommenen und secernirten Stoffe und über die allgemeinen äussern Bedingungen des Pflanzenlebens. Die Verarbeitung des Aufgenommenen im Innern der Pflanze ist uns noch dunkel; wir wissen noch nicht mit Bestimmtheit, ob die Pflanze verschiedene Saftgattungen hat, also noch viel weniger, welches eigentlich die plastische Flüssigkeit ist, wie und wo sie entsteht; auch die einzelnen festen Theile der Pflanze ihrer Gleichartigkeit und Bestimmung nach zu sondern, gelang noch nicht. Möglich, dass die durch die Chemie aufgefundenen, im Verlauf dieses Buches angedeuteten merkwürdigen Beziehungen zwischen Gummi, Stärke, Zucker, Amyloid, Zellensubstanz und Holzfaser, zwischen Harzen und Oelen u. s. w. einst auch bestimmte physiologische Wichtigkeit erlangen werden. Endlich wissen wir so gut wie gar nichts über das Verhältniss der anorganischen Bestandtheile der Pflanze zu den organischen, und die Bedeutung des oft gebrauchten Wortes „Pflanzenskelet" ist noch eine so vage, dass man nicht bestimmen kann, welche Theile der Pflanze eigentlich dem Skelet entsprechen. Am reichsten an

*) Welcher bei Thomson sehr wenig brauchbar, und, wie gewöhnlich, wegen zu vieler anatomischen und rein physiologischen Details zu weitläufig ausgefallen ist. Anm. d. Uebers.

erdigen Salzen und besonders an Kieselerde (welche z. B. bei den Gramineen in verhältnissmässig ähnlicher Menge vorkommt, wie die Knochenerde in den Thieren) ist gerade, wie es scheint, die Epidermis. In mehrern Pflanzen werden Krystallisationen von Salzen im Innern der Zellen beobachtet, deren Bedeutung uns aber auch nicht klar ist. Wir müssen uns daher nothwendig hier auf die Beantwortung der beiden Fragen beschränken: Was nimmt die Pflanze auf? und was sondert sie ab?

Die Pflanze nimmt auf zwei Wegen Stoffe aus der Aussenwelt auf: Aus dem Boden durch die Wurzeln und aus der Luft durch die Blätter oder grünen Theile überhaupt. Während des Keimens natürlich überhaupt mit der ganzen Oberfläche. — Die allgemeinen Bedingungen des Keimens sind: Anwesenheit von Wasser, Anwesenheit von Luft, eine über 0° steigende und unter 40° bleibende Temperatur. Ein gewisser Boden ist dabei nicht nöthig, denn alle übrigen zum ersten Wachsthum nöthigen Substanzen liefert der Körper des Samens selbst und zwar besonders das Stärkmehl. Unter dem Einflusse des Wassers und der Diastase oder irgend einer andern, uns vielleicht unbekannten katalysirenden Substanz wird das Stärkmehl der Cotyledonen auflöslich gemacht und aufgesaugt; nach den Beobachtungen am Getreide wird es dabei in Zucker und Gummi zerlegt. Wenn sich dabei freie Säure in dem umgebenden Wasser zeigt, ist diess wahrscheinlich eine Folge zufälliger weiter gehender Zersetzung. Ob auch die Bestandtheile des Wassers selbst verwendet werden, ist nicht gewiss. Aus der Luft wird nach übereinstimmenden Beobachtungen Sauerstoffgas absorbirt, Kohlensäure dagegen in entsprechender Menge exhalirt. In sauerstofffreier Atmosphäre keimt kein Samen, dagegen scheint er anfänglich doch etwas Kohlensäure zu entwickeln. Dass bei dem Keimen chemische Thätigkeit Statt findet, ist auf galvanischem Wege erwiesen worden und geht auch daraus hervor, dass kleine Mengen von Jod, Brom und Chlor das Keimen beschleunigen; merkwürdig ist es deshalb, dass directes Sonnenlicht dem Keimen nachtheilig ist. — Haben sich einmal die Würzelchen und ersten Blätter entwickelt, dann tritt die Trennung der Functionen ein. Die Wurzel bedarf nun vor allen Dingen des Wassers im Boden, theils weil dieses an sich ein Nahrungsmittel der Pflanze ist, theils weil die Wurzeln nur aufgelöste Stoffe aufsaugen können. Die eigentliche Nahrung für die Pflanze ist demnach die Gesammtmasse der in dem Boden sich vorfindenden auflöslichen Stoffe. Diese Stoffe müssen nun zunächst wasserstoff- und kohlenstoffreiche sein, wie namentlich der Humus. Aber die Pflanze nimmt auch Salze auf; jedoch nach übereinstimmenden Beobachtungen nicht ohne Wahl, insofern sie die ihr weniger zusagenden im Boden zurücklässt. Es sind daher im Allgemeinen diejenigen Bodenarten die besten, welche die verschiedenartigsten Salze enthalten, wie z. B. verwitterter Granitboden. Die Lehre vom Fruchtwechsel gründet sich

ebenfalls auf diese Beobachtungen. Die schädlichen Salze (denn die Pflanze hat ebenfalls ihre Gifte, welche mit den auf Thiere wirksamen überhaupt dieselben sind) werden aber dann, wenn sie in grosser Menge einwirken, deswegen sehr reichlich aufgenommen, weil der Tonus der aufsaugenden Gefässe vernichtet wird. Darüber, ob Pflanzen ohne die ihnen für gewöhnlich eigenthümlichen anorganischen Bestandtheile überhaupt bestehen können, und ob sie, falls sie dieselben im Boden nicht vorfinden sollten, dennoch zu bilden vermögen, sind mannichfache Versuche gemacht worden, ohne indessen zu einem bestimmten Resultate zu führen. Die aufsaugende Thätigkeit der Wurzeln findet aber in gehörigem Grade nur dann statt, wenn die Erde flüssiges Wasser in hinreichender Menge enthält, also nicht im Winter, nicht in der dürren Zeit der heissen Zone. — Die Auflösung der aufgenommenen Stoffe heisst nun Pflanzensaft und derselbe steigt mit einer, zum Theil von der Wärme bedingten Energie in den Gefässen, von denen man nicht weiss, ob sie blose capillarisch oder auch selbstthätig wirken, in die Höhe. Dabei verändert er sich allmählig, scheint wenigstens concentrirter zu werden. Weiter wissen wir aber auch nichts von ihm, weder wo, noch auf welche Weise er zu dem Wachsthum der Pflanze verarbeitet wird. Die sehr allgemein verbreitete Meinung, dass der Saft im Innern des Stammes bis zu den Blättern empor- und von da in den Gefässen des Splintes, um zu Bildung neuer Holzzellen verwendet zu werden, wieder herabsteige, ist noch keineswegs bestimmt erwiesen. Gewiss ist, dass die Pflanzenstämme im Frühjahr am saftreichsten sind; man streitet aber noch darüber, ob im Winter mehr Saft im Stamme enthalten sei, als im Sommer, ob man daher Bauholz im Winter oder im Sommer fällen müsse. Das zweite, worüber wir gewiss sind, ist, dass der Saft in den Blättern eine Hauptveränderung erleidet, weil nachweislich hier gasförmige Stoffe aufgenommen und abgeschieden werden, ganz der Respiration der Thiere analog. Zunächst verdunstet aus den Blättern Wasser, um so weniger, je mehr sich die Blätter dem Absterben nähern — womit überhaupt natürlich ihre Function sich endigt. Zweitens aber wird nach übereinstimmenden Beobachtungen unter dem Einflusse des Tageslichts die Kohlensäure der Luft absorbirt, jedoch mit Zurücklassung eines Theils vom Sauerstoffe, daher scheinbar Sauerstoff exhalirt zu werden scheint. Kohlensäurehaltige Luft ist daher wesentliche Bedingung zum Gedeihen der Pflanze. Die Kohlensäure darf aber auch nicht zu reichlich sein, denn im Dunkeln absorbiren die Blätter ganz einfach Sauerstoff, daher man sonst meinte, dass Stickstoff ausgehaucht würde. Indessen sind die in dieser Hinsicht angestellten Versuche noch sehr zu vervollständigen. Bousingault hat endlich neuerdings durch genaue Versuche unwiderleglich gezeigt, dass die Pflanze viel mehr Stickstoff aus der Luft absorbirt, als aus dem Boden; worauf sich die Vortheile der grünen

Düngung gründen. Keine Pflanze kann aber ohne Stickstoff bestehen, und der Stickstoffgehalt ist insofern wichtig, als von ihm die nährenden Eigenschaften der Pflanzen direct abhängen. — Im Allgemeinen ist es sehr schwierig zu richtigen Versuchsresultaten über alle diese Verhältnisse zu kommen; einmal, weil es schon sehr schwer fällt, einen oder den andern Einfluss, um den es sich handelt, vollkommen auszuschliessen und nach Belieben zu verändern, dann aber, weil eine unter so künstlichen Massregeln aufwachsende Pflanze meist aller Energie entbehrt, und ein Ding wird, von dem sich nur mit Vorsicht auf die kräftig vegetirende Pflanze schliessen lässt. — Schliesslich sei hier noch erwähnt, dass man in den drüsigen Organen, welche Oele, Riechstoffe, zuckrige Säfte u. s. w. auszuscheiden scheinen, Analoga der Secretionen bei den Thieren, so wie in den Harz- und Oelablagerungen, in den Ausschwitzungen u. s. f. die Seitenstücke zur Fettbildung und ähnlichen Processen hat; es fehlt aber noch viel daran, die Parallele vollständig ziehen zu können.]

Vierte Abtheilung.

Von den einzelnen Theilen der Pflanzen und ihrer Zusammensetzung.

[Die folgenden Analysen einzelner Pflanzentheile haben in physiologischer Hinsicht sehr wenig Bedeutung; denn man würde bei einem Thiere aus der Analyse einer ganzen Extremität u. s. w. auch nicht auf die Function schliessen können; höchstens für das Vorkommen gewisser Ablagerungen sind sie wichtig. Dagegen dienen sie überhaupt als allgemeine Beispiele für die in der Natur vorkommenden qualitativen und quantitativen Vereinigungen der in der ersten Abtheilung abgehandelten Stoffe. Namentlich in dieser und zweitens in praktischer Hinsicht geben wir im Folgenden eine Auswahl aus der sehr grossen Anzahl von Pflanzenanalysen, wobei wir natürlich im Allgemeinen die neueren Analysen den älteren vorziehen, wegen der grössern Vollkommenheit der analytischen Verfahrungsweisen, die freilich noch jetzt Manches zu wünschen übrig lassen. Man hat eigentlich kein Mittel, die sogenannten nähern Bestandtheile der Pflanzen zu trennen, als die successive Erschöpfung mit indifferenten Lösungsmitteln — Aether, Alkohol und Wasser im kalten und warmen Zustande.]

Capitel I.

Pflanzensäfte.

[In der vorigen Abtheilung ist bereits erwähnt worden, dass wir uns nicht rühmen können, bestimmte Gattungen der Pflanzensäfte isolirt zu haben. In der That sind auch die hier zu erwähnenden Substanzen alle mehr oder weniger Gemenge aller Säfte der Pflanze und halten noch dazu verschiedene Quantitäten anderer, in der Pflanze selbst im festen Zustande abgelagerter Stoffe in Auflösung oder mechanischer Suspension. Man gewinnt diese Säfte

auf verschiedene Arten, von denen nur die Abzapfung — freilich nur bei Bäumen im Frühjahr anwendbar, geeignet ist, ein dem wirklichen Pflanzensafte nahe kommendes Produkt zu liefern. Die andern Methoden sind: das Auspressen, das Ausfliessenlassen durch künstliche oder freiwillige Oeffnungen, endlich das Auskochen.]

1) Abgezapfte Säfte. In Bezug auf diese haben wir fast nur die ältern, der Natur der Sache nach ziemlich unvollkommenen Untersuchungen von Vauquelin und Deyeux. Diese untersuchten die Säfte von *Betula alba*, *Carpinus betulus*, *Castanea vesca*, *Fagus sylvatica* und *Ulmus campestris*. Von diesen enthält der Birkensaft nicht mehr als *circa* 6 p. C. feste Theile, darunter *circa* 2½ p. C. Zucker, freie Essigsäure, einige essigsaure Salze, Extractivstoff. Die andern alle reagiren ebenfalls schwach sauer (von freier Essigsäure), sind röthlichgelb oder farblos (*Carpinus betulus*), enthalten meist wenig feste Theile, welche in Gummi, Extractivstoff und Salzen (von Kalk und Kali) bestehen. Am reichsten an festen Theilen ist der Saft von *Fagus sylvatica*, welcher 21 p. C. enthält und darunter nahe 2½ p. C. Gerbsäure. — Der Saft der Weinreben (Thränenwasser) ist namentlich von Geiger John untersucht; er enthält etwas über 5 p. C. feste Theile, fast ausschliesslich aus Aepfelsäure, äpfelsauren und weinsauren Kali- und Kalksalzen bestehend; daneben kommt freie Kohlensäure vor. Beim Stehen trübt er sich und soll dann alkalisch reagiren. — Vom Saft des Zuckerahorns weiss man nur, dass er 2—3 p. C. krystallisirbaren Rohrzucker enthält. — Der Saft von *Acer campestre* enthält nach Scherer eine freie S. 118 beschriebene angeblich eigenthümliche Säure. — In dem Safte der *Musa paradisiaca* fand Boussingault Gerbstoff, Gallussäure, Essigsäure und verschiedene Salze. Cl. Marquart hat neuerdings denselben Saft, aber durch Auspressen, nach dem Blühen, gewonnen, untersucht und jenes Resultat im Allgemeinen bestätigt, aber noch Eiweiss, Zucker und Extractivstoff gefunden.

[2) Ausgepresste Säfte — *Succi vegetabiles expressi*. Durch kräftiges Auspressen frischer Pflanzentheile gewinnt man nicht allein das meiste in der Pflanze enthaltene Wasser, somit die darin auflöslichen Stoffe, sondern auch manchen bloss mechanisch mit fortgerissenen Bestandtheil. Das Produkt ist daher sehr gemengter Natur und seine Zusammensetzung lässt sich sehr leicht aus der Analyse des betreffenden Pflanzentheils entnehmen; man pflegt daher auch diese Säfte, welche für gewisse Arten von Mitteln eine sehr wirksame Form der Anwendung abgeben, nicht besonders zu analysiren. Im Allgemein sin sie trübe, werden aber klar, wenn man durch Erhitzung Eiweiss und Chlorophyll coagulirt. Beim Abdampfen geben sie dann ein Extract, *Succus inspissatus*, worüber S. 314 verglichen werden mag. Fast regelmässige Bestandtheile der ausgepressten Pflanzensäfte sind Eiweiss, Stärkmehl, Gummi, Chlorophyll, Salze, wozu nur noch besondere Farbstoffe und wirk-

same Substanzen (Säuren, Alkaloide, Extractivstoffe) in den einzelnen Fällen kommen. Ausbeute und spec. Gew. variiren sehr nach Jahreszeit, Standort u. s. w., daher auch die vielen hierüber existirenden Tabellen nur relativen Werth haben. Im Allgemeinen ist die Menge des Safts am grössten im Frühjahr, das spec. Gew. aber zu Zeit der höchsten Ausbildung, also zur Blüthezeit. Angewendet werden, ausser der zu Bereitung der Extracte dienenden, nur mehrere bittre Pflanzensäfte, namentlich der *Achillea*, der *Fumaria*, des *Chaerophyllum*, des *Taraxacum* u. s. w. und zwar in der Regel nachdem man sie durch längeres Stehenlassen und Filtriren, oder auch durch Erhitzen mit Eiweiss — was freilich immer mit Verlust wirksamer Stoffe verknüpft sein dürfte — geklärt hat.

3) Ausgeschwitzte Säfte. Unter diese Kategorie gehören schon manche, ihrer Einfachheit wegen bereits früher abgehandelten Substanzen, z. B. die Gummiarten, viele Harze (besonders Benzoë, Gummilack, Mastix, Takamahak, Drachenblut u. s. w.), die Balsame, die Aloë, Manna u. s. w. im rohen Zustande; hier soll von mehrern die Rede sein, in deren Zusammensetzung eine grössere Anzahl von Stoffen eingeht. Man kann sie eintheilen in Gummiharze (*gummi resinae*, *gommes resines*, *gum resins*), in denen Harz den vorwaltenden Bestandtheil bildet und in Milchsäfte, welche besonders reich an Eiweiss, Oel oder Fett und meist auch Caoutchouc sind und unter denn das Opium eine ganz eigenthümliche Stelle durch die Masse merkwürdiger und wirksamer Bestandtheile einnimmt.

a) Gummiharze. Die Franzosen nennen auch die unter den Harzen beschriebenen säurefreien Gemenge von Harz und ätherischem Oel, z. B. Benzoë, *gommes resines*; wir führen hier folgende, bis hieher noch nicht beschriebene Stoffe auf:]

Ammoniakgummi (*Gummi ammoniacum*) nach Don von keinem *Heracleum*, sondern von *Dorema armeniacum* kommend, bildet theils gelbe, röthliche, weisse, zu Klumpen vereinigte Körner, theils geformte Kuchen, riecht eigenthümlich stark und widrig, Knoblauch ähnlich, schmeckt süsslich, dann scharf und widrig. Wird leicht weich, ist aber nicht völlig schmelzbar, lässt sich in der Kälte pulvern. Besteht nach Bucholz und Braconnot aus 70—72 p. C. Harz, welches leicht schmelzbar, geschmacklos, durch Aether in 2 Harze zerlegbar, in Oelen, Schwefelsäure und Alkalien löslich ist; 18—22 p. C. eines bis auf den bitterlichen Geschmack dem Arabin sehr ähnlichen Gummis, 2—4 p. C. Schleim, übrigens ätherischem Oel, welches sich durch Destillation mit Wasser abscheiden lässt, und Wasser. Es ist öfters mit Sand und Sägespäne verunreinigt.

Anthiar heisst der Saft von dem javanischen Giftbaum *Antiaris toxicaria*, welcher früher von Pelletier und Caventou, zuletzt von Mulder untersucht worden ist. Beide erhielten ähnliche Resultate, nur kannten jene

das Antiarin noch nicht und unterschieden die Bestandtheile weniger genau. MULDER fand darin 16,1 Eiweiss, 12,4 Gummi, 7,0 Wachs (Myricin), 6,3 krystallisirbaren Zucker, 3,6 Antiarin (S. 250), 20,9 Antiarharz, 33,7 Extractivstoff. Der Extractivstoff bietet nichts besonderes, als dass er freie Essigsäure enthält. Das Harz ist klebrig, bei 60° schmelzbar, von glasigem Bruche, farb- und geruchlos, verbindet sich nicht mit Ammoniak und Salzsäure, aber mit Bleioxyd, verhält sich sonst wie andere Harze. Besteht aus 83,1 C, 10,2 H, 6,7 O = $C_{16} H_{24} O$. Ueber das sogenannte Caoutchouc des Anthiar s. S. 566. Das Anthiar ist das Pfeilgift des ostindischen Archipels. Die giftige Wirkung ist sehr energisch und beruht nach MULDER's Versuchen allein auf dem nicht flüchtigen Antiarin.

Asa foetida (Asand, Stinkasand), aus *rad. Ferulae asae foetidae*, besteht wie das Ammoniakgummi aus zusammengeklebten Körner von gelber, brauner und weisser Farbe, ist von äusserst unangenehmem Geruch und Geschmack, brennbar, in Wasser und Alkohol zum Theil, in saurem oder alkalischem Alkohol völlig löslich. Erweicht leicht, ist nur in strenger Kälte pulverisirbar. Enthält nach BRANDES 4,6 flüchtiges Oel (welches nach ZEISE schwefelhaltig ist), 48,8 Harz, 19,4 Gummi, 6,4 Schleim, 1,4 Extractivstoff, 6,2 Gyps, 3,5 kohlensauren Kalk, übrigens äpfel-, essig- und phosphorsaure Kali- und Kalksalze, Wasser und fremde Stoffe. Das Harz besteht aus einem in Aether unlöslichen, geschmacklosen (nur 1,6 p. C. betragenden) und einem in Aether löslichen, grünbraunen, gewürzhaft riechenden, bitter und zwiebelartig schmeckenden, in Alkohol und Oelen löslichen, mit Salzsäure verbindbaren Harze, welche weiter nichts besonderes darbieten, als dass die salzsaure Lösung des letztern bei Sättigung mit Kali sich trübt und einen himmelblauen Schein an der Oberfläche zeigt.

Bdellium, soll von einer *Amyris* kommen, bildet kleine, eckige, röthliche, durchscheinende Klumpen von glänzendem Bruch, widrigem Geschmack, schwachem Geruch. Es ist brennbar und erweicht leicht, in Alkalien löst es sich vollständig und besteht nach PELLETIER nur aus 59 Harz, 9 Gummi, 31 Schleim und 1 ätherischem Oel, welches schwerer als Wasser ist. Ueber das sogenannte indische Bdellium vergl. S. 576.

Euphorbium ist der Saft mehrerer südafrikanischer Euphorbien, bildet schmutziggelbe, innen weisse, mit den Stacheln der Pflanze vermengte, pulverisirbare, geruchlose, ausserordentlich scharf und ätzend schmeckende Stücken. Es scheint von sehr verschiedener Zusammensetzung zu sein. Das Harz beträgt 37 — 61 p. C., ausserdem ist Wachs (15 — 19 p. C.) und eine ziemlich bedeutende Menge von Salzen, unter denn der äpfelsaure Kalk allein gegen 20 p. C. beträgt, vorhanden. PELLETIER giebt noch Bassorin und ätherisches Oel, BRANDES Caoutchouc, CADET Gummi an, welche letztere Angabe jedoch offenbar irrig ist. Der wichtigste Bestandtheil ist

das scharfe, rothbraune, in Alkohol leicht lösliche, Blasen ziehende Harz, welches aus einem in Aether schwer löslichen, sehr scharfen Alpharharze, einem in Aether gar nicht löslichen, wenig scharfen, aber bitteren Betaharze und einem krystallisirbaren, indifferenten Gammaharze (Euphorbin) besteht. Letzteres ist aus 81,7 C, 11,4 H, 6,9 O, also dem Elemin sehr ähnlich zusammengesetzt.

Galbanum, von *Galbanum officinale* Don, bildet rundliche, halb durchscheinende, weissgelbe, wachsartige Körner oder Klumpen, von wenig angenehmem Geruch und Geschmack, erweicht und brennt leicht. Besteht nach Meissner und Pelletier und 66—67 p. C. Harz, 19—27 p. C. Gummi, etwas Bassorin, 3—6 p. C. ätherischem Oel (s. S. 444), äpfelsaurem Salze, Wasser und unlöslichen Beimengungen.

Gummigutti (*Gutti, Gamboge*); kommt nach Graham's neuen Untersuchungen von *Garcinia Morella* (*Hebradendron s. Stalagmites cambogioides*), nach Wight jedoch auch von *Xanthochymus ovalifolius* *). Es bildet vier verschiedene Sorten: Röhren-G. (*pipe G.*), cylindrische, zuweilen hohle, oft in Klumpen zusammengebackne Massen von gelbgrüner Oberfläche, welche noch die Eindrücke der Schilfrohrformen zeigen, in Blätter einer Malvacee gewickelt sind, leicht zerbrechen, muschlichen, glänzenden Bruch, hellgelbes Strichpulver, Anfangs wenig Geschmack haben und mit dem nassen Finger gerieben gleich eine gelbe Emulsion geben; Aether löst Alles bis auf einen Gummirückstand mit orangegelber Farbe. Kuchen-G. (*cake and lump G.*), ungestaltete Massen mit vielen Holzeinschlüssen, blasig, von glanzlosem Bruch, sonst wie oben; enthält aber zugeknetetes Stärkmehl; gemeines G. (*course G.*) noch gröber als die vorige Sorte, von erdigem Bruch; ceylonisches G., platte rundliche Massen, oder Stäckchen, offenbar aus einzelnen Theilen des reinsten G. mit erdiger Masse zusammengeknetet. Alle Sorten bestehen aus Harz (35—74 p. C.), Arabin (14—28 p. C.) und Wasser (5—10 p. C.); dazu kommt in den geringen Sorten 5—19 p. C. Stärkmehl und 4—22 p. C. erdige und holzige Beimengung. Das purgirende Harz lässt sich am besten durch Aether ausziehn, es ist S. 352 beschrieben. Diese Untersuchungen rühren von Christison her.

Myrrhe, angeblich von *Amyris Kataf* in Arabien und Abyssinien, bildet ebenfalls mehrere Sorten, welche im Allgemeinen aus Stückchen und Körnern bestehn. Die besten sind durchsichtig, rothbraun, mit hellern Adern

*) Verwandte Säfte geben *Garcinia cambogia* und *pictoria* und *Xanthochymus pictorius*; das gefärbte Harz ist hier aber heller, oder grünlichgelb, geschmacklos, in Aether weniger löslich. Beim Reiben mit dem Finger entsteht keine Emulsion. Der Saft der *G. cambogia* enthält 12 p. C. ätherisches Oel. Anm. des Uebers.

durchzogen. Geschmack und Geruch sind bekannt. Die Myrrhe schm leicht, aber unvollständig, und ist brennbar; hinterlässt ziemlich 4 p. Asche; in Alkohol ist sie unvollständig, in Wasser milchig, aber fast v ständig, am besten aber in ammoniakhaltigem Spiritus oder in Salpeteräth weingeist löslich. Sie enthält 23—28 p. C. Harz, 2,5 p. C. Oel, 46— p. C. Gummi, 9—12 p. C. Schleim. Das Oel ist S. 444 beschrieben. Harz besteht aus einem in Aether löslichen und einem unlöslichen The ist ganz in Alkohol löslich, aber nur der lösliche, welche Theil schme bitter. Das Gummi ist, wie der gewürzhafte Geruch zeigt, nicht ganz r

Olibanum (Weihrauch, *Thus*) kommt theils von einigen asi achen Juniperus-Arten, theils von der ostindischen *Boswellia serrata* in ru lichen, durchsichtigen, mehlig angeflogen, gelblichen oder röthlichen Körn Es schmeckt wenig, riecht aber angenehm, besonders auf glühende Koh geworfen. Löst sich ganz in Alkohol, besteht nur aus Harz, einige p. flüchtigem Oel und 30—47 p. C. Gummi.

Opoponax, von der Wurzel der *Pastinaca Opopanax*, rundli aussen rothgefleckte, innen röthliche Körner von mattem Bruch, spri ekelhaft schmeckend, dem Ammoniakgummi ähnlich riechend; leicht zündlich. Ist in Alkohol zum Theil löslich, giebt mit Wasser eine st reagirende Emulsion. Enthält nach Pelletier 42 Harz, 33 Gummi, 4 Stä 3 freie Aepfelsäure, übrigens Salze, Wachs, Bitterstoff, Wasser.

Sagapenum, von *Ferula persica* aus Aegypten; rothgelbe, in blasse, durchscheinende, leicht erweichende Körner von Knoblauchgeru enthält 50,3 p. C. eines ebenfalls in zwei trennbaren Harzes, 3,7 ätherisc Oel, 32,7 Gummi, 4,6 Schleim, übrigens Kalksalze, Wasser und Bein gungen.

Scammonium (*Scammony*). Wir haben sehr verschiedene So von Scammonium: *Scammonium halepense*, *antiochicum* soll nach Marqu fast nur von *Convolvulus Scammonia* kommen; *Scammonium smyrneum*, wel viele nur für eine schlechtere, durch Auskochen gewonnene Sorte des v gen halten, von *Periploca Secamone*, und *Scammonium gallicum s. monspelia* (*Diagrydium*) von *Cynanchum monspeliacum*, von welcher Pflanze jedoch s die vorige Sorte abstammen mag. — Das äussere Ansehen des Scammoni ist sehr verschieden. Die beste Aleppsorte soll scharfkantige, unre mässige, innen höhlenfreie, dunkelaschgraue, grünlich bestäubte, wachsg zende, pulverisirbare, verbrennliche, mit dem nassen Finger eine graul Emulsion gebende Stücke bilden. Es enthält dann 78—81 p. C. Harz, —1,5 Wachs, 3—4,5 Extractivstoff, 1—3 Gummi, 1—2 Kleber, Bassc 1,5—3,5 Eiweiss, im Uebrigen Kalk- und Magnesiasalze und Sand. Scammonium wird aber sehr vielfach mit Mehl, Gyps und Kreide verfäl dadurch resp. schwerer oder leichter gemacht und in seinem ganzen Ans

scheiden lassen, auch stets Reste von Epidermis enthalten; diese Sorte ist daher durch Abkratzen der an den Mohnköpfen erhärteten Thränen und Zusammenkneten gewonnen. Indessen kommen unter demselben Namen auch viel geringere, härtere, schimmlige Brode vor. Das ägyptische Opium unterscheidet sich von dem vorigen durch seine Härte und Sprödigkeit und den Mangel der Thränen. Ebenfalls ohne Thränen sind das einem braunen Extracte ganz ähnliche indische und das an Alkaloiden sehr arme, oft mit Reismehl stark verfälschte persische Opium. Sehr oft kommen Artefacte als Opium vor, welche grösstentheils fast ganz aus dem nach Darstellung der Alkaloide zurückbleibenden Opiummarke bestehen. — Ein gutes Opium soll sich beim Umdestilliren mit Wasser vollständig zertheilen und das Harz zurücklassen, die erhaltene wässerige Flüssigkeit soll sich in der Ruhe vollständig klären. Im Allgemeinen gelingt die Abscheidung des Harzes (also auch die Reindarstellung der Alkaloide) am vollständigsten bei dem smyrnischen Opium, welches auch das eigentlich officinelle ist. Indessen kann man wohl bestimmt behaupten, dass man überhaupt dasjenige Opium vorziehen soll, welches am reichsten an Morphin ist und dieses am leichtesten rein gewinnen lässt. Die einzige zuverlässige Opiumprobe ist daher in der Darstellung des Morphins aus einem aufs Gerathewohl aus der Kiste gegriffenen Brode zu finden. Zu solcher Probe sind aber die unten anzuführenden analytischen Methoden und die beim Morphin angegebenen Darstellungsmethoden, in etwas abgekürzter Form ohne Unterschied anwendbar. Am expeditsten ist wohl aber jedenfalls die Benutzung des Chlorcalcium zu Fällung des kalten wässerigen Opiumauszugs (s. unten). Zu berücksichtigen möchte dabei sein, dass nach Bertrémot das Morphium im Opium von Constantinopel grösstentheils als schwefelsaures, im smyrnischen als meconsaures vorhanden sein soll. — Bestandtheile des Opiums sind bekanntlich Morphium (S. 149), Narcotin (160), Codein (S. 157), Thebain (S. 152), Narcein (S. 238), Mekonin (S. 240), Mekonsäure (S. 66), Caoutchouc (S. 567), Fett und Harz (S. 558), gummiges Extract, Gummi, Schleim, ölige Opiumsäure (S. 120, 160), Kalk-, Magnesia-, Thonerde-, Eisenoxyd- und lösliche Salze. Diese Bestandtheile sind in äusserst verschiedenen Verhältnissen verbunden; Harz, Fett und Caoutchouc betragen gewöhnlich zusammen 10 — 12 p. C., Schleim 18 — 20 p. C., Gummi 22 — 30 p. C., die Mekonsäure hält sich zwischen 4 und 7 p. C.; das übrige sind die Alkaloide und ähnliche Stoffe; von diesen erreicht das Codein nie ganz 1 p. C., auch das Mekonin und Thebain (welches, wie schon gesagt, auch nicht immer vorkommt) nicht, dagegen wechseln Narcein, Narkotin und Morphin sehr; das Morphin wechselt von 3 bis 15 p. C. in den besten Sorten, das Narkotin beträgt zuweilen fast 10, bald wieder wenig über 1 p. C. Das Narcein ist noch zu wenig berücksichtigt, daher es wohl kommt, dass Schindler

nie ganz 1 p. C., Mulder 6½ bis 13 p. C. gefunden haben will. Am reichsten an Morphin und Codein, auf welche es doch ankommt, scheint im Allgemeinen das smyrnaische Opium zu sein. Landerer hat in einem bei Nauplia erzielten Opium 15 p. C. Morphium gefunden. Man hat auch in Frankreich und in Deutschland zuweilen Versuche zur Opiumgewinnung aus dem blausamigen Mohne gemacht; in beiden Fällen fand sich das Opium ziemlich reich an Morphin (16 — 20 p. C). Auch hat Winckler (im Gegensatz zu den von andern behaupteten gänzlichen Unwirksamkeit unserer Mohnköpfe) durchgängig bestätigt gefunden, dass das alkoholische Extract aus den Kapseln unsers blausamigen Mohnes Morphin, Narkotin, ein etwas abweichendes Narcein (S. 239), eine eigenthümliche Säure, aber weder Mekonsäure, noch Codein, Mekonin oder Thebain enthalte. Dieses *extr. capit. papav. spirituos.* würde daher immer ein wirksames Mittel sein. — Für die Analyse des Opiums hat man verschiedene Verfahrungsarten, welche fast alle im Einzelnen schon bei Darstellung der einzelnen Bestandtheile erwähnt worden sind. Indessen können hier natürlich nur die neueren in Betracht kommen, da nur sie auch die neu entdeckten Bestandtheile mit einschliessen. Pelletier scheidet das Opium durch Maceriren in Wasser in einen löslichen Theil, welcher beim Abdampfen Opiumextract giebt und in Opiumrückstand. Jenes löst er in destillirtem Wasser, wobei Narkotin zurückbleibt; die Lösung fällt er durch Ammoniak, wobei zu Ende der Ammoniaküberschuss durch Erhitzung entfernt wird. Nach Absonderung des gefärbten Morphins (dessen weitere Reinigung durch Alkohol, Kohle, Aether u. s. w. schon beschrieben ist) concentrirt man, erhält so eine zweite Menge Morphin und fällt dann die Mekonsäure durch Barytwasser. Das Codein ist zum Theil bei dem unreinen Morphin. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, filtrirt, erhitzt, mit Salzsäure angesäuert und auf die S. 153 angegebene Weise weiter behandelt. Der Opiumrückstand giebt an Alkohol das Narkotin in Verbindung mit Harz und Extractivstoff, an Aether Caoutchouc ab, so dass davon nur noch Schleim und Faser übrig sind. — Die beste Methode beruht jedoch auf der von Robertson und Gregory vorgeschlagene Anwendung des Chlorcalciums; sie rührt von Couerbe her. Man extrahirt Opium mit kaltem Wasser (der Rückstand wird wie vorhin untersucht), concentrirt die Auszüge, versetzt sie *per* Pfund Opium mit der Auflösung von 2 Unzen Chlorcalcium, kocht auf und lässt erkalten. Es fällt ein Gemenge von mekonsaurem Kalk, salzsaurem Morphin und salzsaurem Codein nieder, dessen weitere Behandlung unter Morphin und Codein angegeben ist. Die schwarze dicke Mutterlauge enthält sauren mekonsauren Kalk, etwas Morphin und die übrigen Morphinstoffe. Man scheidet durch verdünnte Salzsäure zuerst eine schwarze harzige Masse ab, fällt dann durch Ammoniak Morphin und Thebain (die man durch Aether

trennt), concentrirt die Flüssigkeit, erschöpft sie mit Aether, wobei Mekonin aufgelöst wird und lässt dann das Narcein anschiessen. — Für Prüfung des Opiums ist es, wie gesagt, hinreichend, das Morphin aus dem Chlorcalciumniederschlage darzustellen; die Güte des Opiums steht im Verhältnisse der Quantität und der Reinheit des Produkts. Durch die fast gänzliche Abwesenheit des Morphins sind auch Artefacte am besten zu erkennen. — Was nun die Formen anlangt, unter denen man das Opium anwendet, *so ist es* an sich klar, dass Opium in Substanz und nächstdem das wässerige Extract die Wirkung am vollständigsten repräsentiren. Alkohol wirkt um so weniger erschöpfend, je concentrirter er ist, daher auch zu Benutzung der Opiumtinctur (*tinct. opii simplex s. thebaica*) ein sehr verdünnter Weingeist (38 Th. auf 4 Th. Opium) angewendet wird. Ob das Laudanum (*tinct. opii crocata*) am morphinreichsten sei, weil die Säure des Weins auch das anwesende Morphinsalz zerlege, bedarf noch der Bestätigung. Alle geistigen Opiumpräparate enthalten übrigens viel Narkotin, die wässerigen nicht. Aether würde ein Opiumextract liefern können, welches nur Narkotin, Mekonin, Thebain und Codein, aber sehr wenig oder gar kein Morphin enthielte. Die Stärke aller Opiumpräparate kann übrigens nur nach dem Verhältnisse des Opiums zum Lösungsmittel bestimmt werden, denn die einzelnen Bestandtheile variiren natürlich eben so sehr, als im Opium selbst.

d) Ausgekochte Pflanzensäfte. Schon die bisher erwähnten Säfte werden in schlechterer Quantität durch Auskochen erhalten; ferner gehören hieher die meiste Aloë, das Kino und Catechu (s. unter Gerbsäure), so wie verschiedene Arten von amerikanischen Pfeilgiften. Von diesen letztern sind das *Upas tieuté*, das *Urari* oder *Woorara* und das peruanische Lamas-Gift einigermassen untersucht. Jenes erstere ist ein mit Arum, Galanga, Knoblauch u. s. w. versetztes Extract der Wurzelrinde von *Strychnos Tieuté* und besteht aus Strychnin, an Milchsäure (Igasurs.) gebunden, Strychnochromin, Strychnerythrin u. s. w. Das Woorara ist ein schwarzbraunes Extract, welches ekelhaft bitter schmeckt, sich fast ganz in Wasser und Alkohol löst und seine Wirksamkeit dem Curarin verdankt. Das peruanische Lamasgift ist von Reichel untersucht worden, welcher darin ausser dem S. 213 erwähnten zweifelhaften Alkaloide (2 p. C.) noch Extractivstoff (50), Harz (16), Wachs, Eiweiss und Salze fand.]

2) Wurzeln.

[Die Hauptwurzeln sind in ihrer Structur und Zusammensetzung der Natur der Sache nach den Stämmen ganz ähnlich; auch zeigt sich häufig eine auffallende Abweichung in dem Bestandtheile des Wurzelkerns und der Wurzelrinde. Wir trennen daher die Analysen ganzer Wurzeln von denen

blosser Wurzelrinden. In Structur und Eigenschaften abweichend sind die Knollen und Zwiebeln. Die allgemeinen Bestandtheile der Wurzeln sind Holzfaser, Eiweiss, Gummi, oft Stärkmehl und mehr oder weniger Schleim. Besonders merkwürdig sind etwa folgende:]

a) Ganze Wurzeln.

Aconitum. In *A. lycoctonum* fand Pallas Aconitin, Wackenroder dagegen in *A. anthora* nur indifferente Stoffe.

Acorus calamus. Die Calmuswurzel enthält nach Trommsdorff 65,7 Wasser, 21,5 Faser, 1,6 Stärke, 8,8 Gummi und Extractivstoff mit Salzen, 2,3 weiches Harz und 0,1 ätherisches Oel. Die aromatischen Eigenschaften beruhen auf den letztern.

Alpinia Galanga. Die Galgantwurzel enthält nach Bucholz 12,3 Wasser, 21,65 Faser, 41,5 Schleim, 8,2 Gummi, 9,7 schwach adstringirenden Extractivstoff, 4,9 weiches Harz, 0,5 ätherisches Oel.

Althaea officinalis und *narbonensis;* beide Wurzeln bestehen nach Buchner fast ganz aus Stärke (37 — 39 p. C.), Schleim (27 — 36 p. C.) und Pectin (11 — 14 p. C.), dazu kommen circa 8 p. C. Asparagin (Althäin? cf. S. 94 und 205), 1,8 Kleber (Eiweiss), 1,2 fettes Oel, 8 — 9 phosphors. Kalk und 7,5 — 9,6 Holzfaser.

Amomum. Die Wurzeln der Amomumarten enthalten alle aromatisches Oel und weiches Harz, einen Extractivstoff, Stärke, Gummi, Schleim, wozu bei der Curcuma noch der gelbe Farbstoff kommt.

Anchusa tinctoria. Die Alkanna enthält nach John ausser dem beschriebenen harzigen Alkannaroth nur Holzfaser; die Wurzelrinde ist reicher.

Angelica Archangelica. Die Angelicawurzel enthält nach Bucholz und Brandes 0,7 ätherisches Oel, 6,0 Angelicabalsam (Angelicin), 26,4 Extractivstoff, 31,7 Gummi, 5,4 Stärke, Rest Eiweiss und Wasser.

Anthemis Pyrethrum; die Bertramwurzel enthält ausser den gewöhnlichen Substanzen noch bitteres Extract und 2 — 5 p. C. jenes scharfen weichen Harzes, worauf die Speichelfluss erregende Wirkung beruht. Parisel's Pyrethrin ist nach Korne nur ein Gemenge jenes scharfen Harzes mit zwei Oelen.

Aristolochia Serpentaria; enthält nach Chevallier ausser den gewöhnlichen Bestandtheilen Harz, ätherisches Oel, und ein scharfes Extract (Serpentarin S. 261). Bucholz giebt noch einen seifenartigen Extractivstoff zu 18 p. C., aber weder Gummi, noch Stärke an.

[*Aristolochia antihysterica.* Wittstein fand in dieser Wurzel 3 — 8 p. C. Stärke, 4 — 6 p. C. Weichharz, 0,6 — 1,5 Hartharz, ätherisches Oel, 13 — 27 gummigen Extractivstoff, 45 — 58 Holzfaser u. s. w. Die Wur-

zelrinde war ärmer an Stärke, aber reicher an Harz und Extractivstoff. Der wirksamste Stoff scheint das Weichharz zu sein.]

Arnica montana enthält nach PFAFF 51 Holzfaser, 9 Gummi, 32 Extractivstoff (der Gerbsäure ähnlich), 6,0 scharfes Weichharz (Arnicin) und 1,5 ätherisches Oel. Beide letztere Bestandtheile sind oben beschrieben.

Arum maculatum. Diese Wurzel besteht fast ganz aus Stärkmehl, stärkeartiger Faser, Schleim und Gummi; im Frühjahr enthält sie einen scharfen Milchsaft, dessen Schärfe aber beim Trocknen so zerstört wird, dass die Wurzel als Nahrungsmittel benutzt werden kann. Ganz ähnlich verhält sich *Arum Dracunculus.*

Asarum europäeum. Die Haselwurzel enthält nach GRAEGER 74,6 Wasser, 12,8 Faser, 2,8 Stärke, 3,9 Extractivstoff, 1,0 Schleim und Eiweiss, 1,1 Gerbstoff, 1,1 Asarin, 0,6 Oel (über beide s. S. 457), etwas freie Citronensäure und Salze.

Asclepias Vincetoxicum; ausser dem S. 262 beschriebenen Asklepin enthält diese Wurzel nach FENEULLE noch Harz, fettes Oel, Gummi, Pectin, Stärke, Holzfaser. Unter den Salzen ist auch oxalsaurer Kalk.

Aspidium Filix mas. WACKENRODER fand darin 45 Faser, 11 Moosstärke, 31,5 Gerbstoff mit etwas Zucker und Aepfelsäure, 6,2 scharfes Harz und 6,1 grünes fettes Oel mit Spuren von ätherischem Oele. Auf letzterem, welches durch Aether ausgezogen werden kann, ekelhaft riecht und schmeckt, schwerer als Wasser, von saurer Reaction ist, aber durch Verseifung nur die gewöhnlichen Produkte zu geben scheint, beruht die Wirksamkeit der Wurzel.

Aylanthus glandulosa. Die Wurzel dieser Pflanze enthält nach PAYEN ausser Holzfaser, Stärke, Gummi und Pectin gelben Farbstoff, bitteres Extract, Fett, ein unangenehm riechendes ätherisches Oel und ein eigenthümliches aromatisches Weichharz.

Berberis vulgaris. Nach BUCHNER und HERBERGER enthält die Berberitzenwurzel 31 Faser, 22 Wasser, wenig Gummi, Stärke, Wachs und Fett, 20 Harz und 17 Berberin (S. 334).

Beta altissima. Die Bestandtheile der Runkelrübe sind nach PAYEN Wasser, Rohrzucker (bis 11 p. C.), Eiweiss, Pektin, Holzfaser, Farbstoff, Fett und viele Salze, unter denen Ammoniaksalze und salpetersaure Salze besonders bemerkenswerth sind. Durch besondere Verhältnisse soll sich der Gehalt an salpetersauren Salzen auf Kosten des Zuckergehalts ausserordentlich vermehren.

Bryonia alba; auch die Wurzel der Zaunrübe enthält ziemlich viel Zucker; nach BRANDES und FIRNHABER 10 p. C., ausserdem 15 Gummi, 2 Stärke, 2,5 Pectin, 2 Harz und Wachs, 2 Bryonin (S. 259), 1,7 Extractivstoff, 6 Eiweiss, 15 Holzfaser, übrigens äpfelsaure und phosphors. Salze.

Cephaëlis-Ipecacuanha. Die Ipecacuanha enthält nach Pelletier Stärke, Holzfaser, Gummi, Wachs, ätherisches Oel, Fett und Emetin. Im holzigen Theile waltet die Holzfaser vor (66 p. C.) und es finden sich nicht 2 p. C. Emetin, dagegen enthält die Wurzelrinde 15 — 16 p. C. Emetin und 42 p. C. Stärke.

[*Chelidonium majus.* Ueber die in dieser Wurzel enthaltenen Stoffe ist neuerdings Probst zu andern Resultaten gekommen, als Polex (S. 182 und 243). Er fand in Wurzel und Kraut vier besondere Stoffe: Chelidonsäure (an Kalk gebunden); Chelerythrin, Chelidonin und Chelidoxanthin. Die Säure wird leicht erhalten durch Extraction mit alkalischem Wasser, Fällen des Auszugs durch salpetersaures Blei, Zersetzen des Niederschlags und Umkrystallisiren. Sie bildet kleine, farb- und geruchlose, stark saure, verwitternde, nicht flüchtige, in Wasser schwer, in Alkohol noch schwerer lösliche Krystalle; sie wird von Kalkwasser nur in der Hitze und bei Kalküberschuss gefällt, von Bleisalzen nur bei freier Säure weiss und krystallinisch, ähnlich von salpetersaurem Quecksilber und Silber, gar nicht von Sublimat. Das Chelerythrin, so ziemlich mit Polex's Pyrrohpin übereinstimmend, wird durch verdünnte Schwefelsäure ausgezogen, durch Ammoniak gefällt, in schwefelsäurehaltigem Alkohol wieder gelöst, abermals durch Ammoniak gefällt, mit Aether ausgezogen, das ätherische Extract wieder in Salzsäure gelöst, die Lösung verdampft, der Rückstand mit Aether behandelt und das ungelöste salzsaure Chelerythrin durch Alkohol gereinigt und durch Ammoniak zersetzt. Das Chelerythrin ist graulichweiss, nie deutlich krystallisirt, in Wasser nicht, aber in Alkohol und Aether löslich, von sehr brennendem Geschmack und giftiger Wirkung; Säuren lösen das Chelerythrin mit carminrother Farbe und geben damit schwierig krystallisirbare Salze. Chelidonin ist in dem Theile des bei Darstellung der vorigen Base erhaltenen Ammoniakniederschlags enthalten, welcher sich in Aether nicht auflöst. Man löst in verdünnter Schwefelsäure auf, versetzt mit viel concentrirter Salzsäure, sondert den krystallinischen Niederschlag ab, behandelt ihn noch einmal eben so, schlägt zuletzt durch Ammoniak nieder und lässt aus heissem Alkohol oder Essigsäure krystallisiren. Das Chel. bildet einen käsigen Niederschlag oder in Wasser unlösliche, farb- und geruchlose Tafeln, welche in der Wärme leicht schmelzen. Es soll nur mit den stärkern Säuren krystallisirbare, saure, bitter schmeckende Salze geben können; von Gallustinctur wird es gefällt. Chelidoxanthin ist nur ein gelber Farbstoff, welcher nach Darstellung der Vorigen durch Wasser ausgezogen und durch Behandlung mit Bleizucker gereinigt werden kann; er ist krystallisirbar, in Aether gar nicht, in Alkohol schwer, in Wasser besser löslich, gegen Säuren und Alkalien indifferent. — Redline hat ein Chelidonin dargestellt, welches sich wie ein Gemenge der beiden vorigen Alkaloide

verhält, daher neben den röthen Färbungen durch Säuren auch die Fällbarkeit durch Gallustinctur zeigt. Es krystallisirte aus Alkohol in Rhomboedern, die Salze in Nadeln; mit Wasser war es flüchtig (?). Es wurde erhalten, indem man die Wurzel mit Alkohol extrahirte, den Auszug abdestillirte, mit Schwefelsäure und schwefelsaurem Natron versetzte, dann mit kohlensaurem Kali fällte, den Niederschlag mit warmem Weingeist von 90 p. C. behandelte, mit dem Auszuge, nach vorläufiger Entfärbung durch Kohle, wieder eben so verfuhr, nun aber den Niederschlag mit Kohlenpulver mengte, mit Aether auszog, den Auszug mit Wasser verdünnte, destillirte, den Rückstand in Schwefelsäure löste und mit Ammoniak fällte.]

Chiococca racemosa (*rad. Caïncae*); diese Wurzel enthält ausser den gewöhnlichen Substanzen wenigstens zwei verschiedene aromatische Harze, einen scharfen Extractivstoff, eisengrünenden Gerbstoff, Gallussäure, und die als Caincasäure beschriebene eigenthümliche Substanz. Die verschiedenen Analysen haben wenig Werth, da man die Bestandtheile nie scharf gesondert hat.

[*Cicuta virosa.* Aus der Wurzel dieser Pflanze hat Polex kürzlich durch Ausziehung mit salzsäuerlichem Wasser, Sättigung des Destillats mit Aetzkali und Destilliren ein flüchtiges, noch nicht näher untersuchtes, Alkaloid (Cicutin) dargestellt. Ausserdem enthält sie viel Schleim, Stärkmehl und Zucker.]

Cissampelos Pareira (*rad. Pareirae bravae*) enthält nach Feneulle einen eignen Bitterstoff, welcher dem Cathartin ähnlich ist, übrigens Harz, Farbstoff, Stärkmehl u. s. w.

Columbo. Die Columbowurzel ist vor der Entdeckung des Columbins (S. 282) von Planche und Buchner untersucht. Es fand sich, dass sie wenigstens 25 p. C. Stärke, 17 Pectin, 4,7 Gummi, 5 harzigen Farbstoff, 12,6 Holzfaser, 12,9 Wasser, 22,2 unreinen Bitterstoff enthalte. Die alkoholische Infusion ächter Columbowurzel wird durch Bleizucker nicht gefällt.

Convolvulus Jalapa. Die Jalape enthält nach Cadet de Gassicourt und Gerber 10 p. C. Harz (S. 550), 33 — 44 p. C. in Wasser lösliches Extract (dabei wohl auch Gummi), etwas Schleim, Eiweiss, Stärke, wenig Holzfaser (nach Gerber nur 6 p. C., nach Cadet jedoch 29). Weit faserstoffreicher ist nach Canobbio die als *gialappone* bekannte Varietät, welche 32 Holz, 7 Stärke, 29 Extract und nur 6 Harz enthält. Die von *Convolvulus Orizabensis* kommende Jalape enthält nach le Danois 58 Holzfaser, 8 Harz, 26 Extract, übrigens Stärke und Gummi. Auch *Convolv. arvensis*, *sepium*, *Mechoacanna*, *Turpethum* haben Wurzeln von ähnlicher, an scharfem Harz reicher Zusammensetzung.

[*Convolvulus scammonia.* Cl. MARQUART fand in der Wurzel 4 Harz, 14 Extractivstoff, Zucker und Convolvulin *), 0,5 Wachs und Weichharz, 6 Gummi, 2,5 wässeriges Extract, 7 Stärkmehl, im Uebrigen Holzfaser, Wasser und Salze.]

Corydalis tuberosa enthält nach WACKENRODER 49 Holzfaser, 21 Stärke, 18 unreines äpfelsaures Corydalin, übrigens Eiweiss, Harz, Gummi und Salze.

Krameria triandra (*rad. Ratanhiae*); diese Wurzel ist ausgezeichnet durch ihren Gehalt (38 p. C.) an eisengrünendem Gerbstoff. Die Ratanhiasäure des käuflichen Extracts kommt in der Wurzel nicht vor; dagegen scheint die Wurzel chinas. Kalk zu enthalten.

Cyclamen europaeum. Diese Wurzel ist in Bezug auf Stärkmehl und Schärfe der *rad. ari* ganz ähnlich, aber nicht quantitativ untersucht. Das Arthanitin ist oben beschrieben (S. 254).

Daucus carota. Die Möhren enthalten nach WACKENRODER besonders Pectin, Carotin (S. 349), krystallisirbaren und unkrystallisirbaren Zucker, ein eignes ätherisches Oel, etwas Stärke, Extractivstoff, Kleber, Eiweiss, Holzfaser. Das aus dem frisch ausgepressten Safte erhaltene Extract besteht zu nahe 94 p. C. aus Zucker.

Gentiana lutea. Die Enzianwurzel enthält nach HENRY und CAVENTOU flüchtigen Riechstoff, Vogelleim, Fett, Schleimzucker, Gummi, Extractivstoff (Gentianin DULK's S. 326), Gentisin (S. 325) und Holzfaser.

Geum urbanum (*rad. Caryophyllatae*) enthält nach TROMMSDORFF 40 p. C. unreinen Gerbstoff, 16 Gummi, 9 Schleim, 32 Holzfaser und kleine Mengen von flüchtigem Oel und Harz.

Glycyrrhiza glabra. Ausser dem Glycyrrhizin (S. 298) enthält die Süssholzwurzel Harz, Stärke, bittern kratzenden Extractivstoff, Holzfaser. ROBIQUET glaubt Asparagin, PLISSON ein Magnesiasalz mit eigenthümlicher Saure gefunden zu haben.

Helleborus niger und *hyemalis.* Beide Wurzeln enthalten kein Alkaloid, aber scharfes Oel und Weichharz, auf welchem die Wirkung zu beruhen scheint.

Jatropha Manihot. Nach den Untersuchungen von BOUTRON-CHARLARD und HENRY besteht die Maniakwurzel fast ganz aus Stärke (*Tapioca*) und Faser; ausserdem ist wenig Zucker, bitteres Extract, Manihotsäure

*) So nennt MARQUART einen Stoff, welcher von Wasser aus dem alkoholischen Extracte aufgelöst wird. Er ist durch Gallustinctur fällbar und kann aus dem Niederschlag durch Behandlung mit Aetzkalk und Alkohol in Nadeln erhalten werden.

Anm. des Uebers.

und freie Blausäure, auf welcher die durch Trocknen verschwindende giftige Eigenschaft der Wurzel beruht, vorhanden.

Imperatoria Ostruthium. Die *rad. Imperatoriae* enthält nach KELLER 16 Harz mit Imperatorin und Oel, 6 alkoholisches Extract, 9 wässeriges Extract und Gummi, 9 Stärke, 41 Faser.

Inula Helenium. Die Alantwurzel enthält nach JOHN 36,7 Inulin, 36,7 bittern Extractivstoff, 14 Eiweiss und Apothem, 4,5 Gummi, 5,5 Holzfaser; übrigens Weichharz, Wachs, ätherisches Oel und Helenin (Alantkampher).

Iris florentina; an dieser übrigens fast nur aus Stärke, Gummi und Faser bestehenden Wurzel sind nur ein etwas scharfes fettes Oel und das ätherische Oel (Iriskampher) zu bemerken. Auch die *Iris foetidissima* enthält scharfes flüchtiges Oel und Harz.

Maranta arundinacea. Diese Wurzel ist nur merkwürdig wegen ihres Reichthums an Stärkmehl (Arrow-Root).

Myrica Gale. Nach RABENHORST enthält die Wurzel dieser Pflanze 54 Holzfaser, 8 Wasser, 12 Aschenbestandtheile, 17 Gerbstoff, 3 Stärke, 3 Harz, übrigens Gummi, Wachs und fettes Oel; auch Spuren eines ätherischen Oeles.

Paeonia officinalis. MORIN fand in dieser Wurzel 68 Wasser, 11,5 Holzfaser, 14 Stärke, nahe 3 Zucker und 1,6 einer unangenehm riechenden und schmeckenden, in Wasser, aber nicht in Alkohol löslichen stickstoffhaltigen Substanz.

Polygala Senega und *virginea.* Beide Wurzeln sind sehr analog zusammengesetzt; sie bestehen ausser Holzfaser aus Pectin, Gummi, Eiweiss, Gerbstoff, fettem Oel (mit virginischer Säure S. 121), bitterm Extract, scharfem Harz und besonders Senegin (33 p. C. s. S. 217).

Psychotria emetica (schwarzgestreifte Ipecacuanha) enthält nach PELLETIER nur 9 Emetin, Gallussäure, 12 Fett, übrigens Stärke, Gummi und Holzfaser.

Quassia excelsa. *Lignum Quassiae* ist das Holz der Wurzel; man weiss, dass es ausser Quassit (S. 280) Gummi, flüchtiges Oel und Kalksalze enthält.

Rheum. Die Rhabarber ist mit sehr verschiedenen Resultaten untersucht worden, da man über die Reinheit des wirksamen Stoffs so verschiedener Ansicht war. Alle Analysen stimmen darin überein, dass die Rhabarber Gummi, Schleim, Stärke, Schleimzucker, Gerbstoff, Harz, Farbstoff und Bitterstoff enthalte, aber die Mengen der drei letztern Stoffe, welche in manchen Analysen zusammen über 25 p. C. betragen, werden aus dem angegebenen Grunde sehr verschieden angegeben; reine Rhabarbersäure erhielt BRANDES nur 2, bittern Extractivstoff nur 3,5 p. C. (s. Rhein S. 327); in-

dessen lässt sich erstere wohl durchschnittlich zu 9, letztern zu 15 — 20 p. C. annehmen. Aether zieht nur die Rhabarbersäure, Alkohol und Wasser aber auch den Bitterstoff aus; am lösendsten wirkt alkalisches Wasser (*tinc. Rhei kalina*). — Ganz analog der moskowitischen Rhabarber zusammengesetzt sind die Wurzeln von *Rheum australe* und *Rheum rhapontieum*.

Richardsonia scabra; die weisse Ipecacuanha enthält nach Pelletier 5 Emetin, 35 Gummi, 57 Holzfaser.

Rumex obtusifolius (*rad. Lapathi acuti*, Grindwurzel); diese Wurzel enthält nach Herberger 45,6 Faser, 16 Gummi, Schleim und Zucker, 17,4 Extractivstoff, 11,8 Lapathin (S. 333), 3 Gerbstoff, sonst Fett, Wachs, Harz, Stärke und Salze.

Rubia tinctorum. Ausser den bereits ausführlich abgehandelten Farbstoffen, welche zusammen mindestens 30 p. C. (davon das Roth allein 20) betragen, enthält die Färberröthe Gummi und ziemlich viel Zucker. Was als rothes Harz, braunes Gummi u. s. w. in ältern Analysen figurirt, ist Gemenge von Farbstoff mit den genannten Stoffen.

Saponaria officinalis. Diese Wurzel enthält ausser 22 Holzfaser und 33 Gummi gegen 34 p. C. Saponin (S. 229), 13 Wasser, etwas Harz u. s. w.

Smilax Sarsaparilla. Die Sarsaparille enthält nach Canossio 29 Faser, 54 Stärke, 2,8 Harz, 5,5 Extract. In dem Extract ist das Smilacin enthalten (S. 227).

Spigelia Anthelmia enthält nach Feneulle ausser dem eigenthümlichen Extractivstoffe (Spigelin S. 261) etwas flüchtiges und fettes Oel, Harz, Gummi, Zucker, Gallussäure. Die *Spigelia marylandica* besteht dagegen nach Wackenroder aus 82,7 Holzfaser, 10,5 Gerbstoff, 9,1 Harz und 4,9 eigenthümlichen, Eisenoxydsalze grauen fällenden Bitterstoffs.

Die Wurzel der *Tormentilla erecta* ist nur dadurch ausgezeichnet, dass sie fast 36 p. C. eisengrünenden, dem Kino sehr ähnlichen, zum Theil in Absatz übergegangenen Extractivstoff enthält, sonst bietet sie nichts besonderes dar.

Valeriana officinalis. Die Baldrianwurzel enthält nach Trommsdorff 69,3 Faser, 12,5 Extractivstoff, 9,4 Gummi, 1,6 Stärke, 6,2 Harz und 1,1 ätherisches Oel und Baldriansäure.

Veratrum album. Die weisse Niesswurz enthält ausser gallussaurem Veratrin und Jervin nach Pelletier und Caventou Gummi, Stärke, Holzfaser, gelbes Extract und ein Fett, welches durch Verseifung eine eigenthümliche flüchtige Säure bilden soll.

Viola Ipecacuanha. Die falsche Ipecacuanha enthält nach Pelletier sehr viel Stärke, wenig Holzfaser, 2 Fett, 6 Emetin.

b) Wurzelrinden:

Cornus florida; besteht nach Cockburn aus Faserstoff, Gummi, bitterm Extractivstoff (darin Geigers Cornin S. 235), Gallussäure, Gerbstoff, rothem Farbstoff, Wachs, Oel und einem eigenthümlichen krystallisirbaren Harze.

Punica granatum. Wackenroder fand in der Granatwurzelrinde 44 Faser und Eiweiss, 26 Stärke, 22 Gerbstoff, 2,5 Oel. Indessen haben Cenzdella und Latour de Trie darin ausserdem Pectin und Mannit (Granadin S. 289) aufgefunden.

[*Pyrus malus*. Ueber das Phloridzin (S. 270) hat neuerdings Stass eine Untersuchung bekannt gemacht, deren Hauptresultate hier noch mitgetheilt werden müssen. Als beste Darstellungsweise empfiehlt Stass Ausziehung der Apfelbaumwurzelrinde mit schwachem Alkohol bei + 50 — 60°, Abdestilliren des Auszugs und Reinigen durch Thierkohle. Das Phloridzin krystallisirt bald in feinen, seidenartigen, bald in langen, platten Nadeln (aus verdünnten Lösungen). Krystallisirt bestand es aus 54,0 C, 6,0 H, 40,0 O = O_{32} H_{42} O_{18}. Eine Bleioxydverbindung, welche erst bei 170° alles Wasser verlor, enthielt 25,3 C, 2,1 H, 12,7 O, 59,9 Pb O = C_{32} H_{30} O_{12} + 4 Pb O. Das Phloridzin schmilzt bei 106°, giebt dabei 7,6 p. C. Wasser ab, wird bei 130° ohne weiteren Gewichtsverlust wieder fest, schmilzt bei 160° wieder, geräth bei 200° ins Kochen, wird dunkelroth und zersetzt sich bei 360°. Das bei 106° getrocknete Phl. ist ganz unverändert, hat aber 3 At. Wasser verloren, es besteht nämlich aus 58,3 C, 5,6 H, 36,1 O = C_{32} H_{36} O_{15}. Das bei 180° wieder fest gewordene Phl. verhält sich noch eben so, ist aber schwerlöslicher und nicht krystallisirbar. — Säuren wirken auf das Phl. im Allgemeinen auflösend und zersetzen es bei längerer Berührung wie Salicin in Traubenzucker und Phloretin, einen weissen, krystallinischen, bei 180° schmelzenden, in Wasser und Aether kaum, in Alkohol, Säuren und Alkalien leicht löslichen Körper. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption orange. Das Phloretin besteht aus 65,7 C, 5,4 H, 28,9 O = C_{24} H_{22} O_8; eine Bleioxydverbindung enthielt 68 p. C. Bleioxyd (4 At.). — Concentrirte Salpetersäure giebt mit Phloridzin Stickstoffoxyd, Kohlensäure, Oxalsäure und eine unkrystallisirbare, flohfarbige, stickstoffhaltige, bei 150° zersetzbare, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Alkalien lösliche Säure, Phloretinsäure, welche aus 55,2 C, 3,8 H, 35,2 O, 5,8 N = C_{24} H_{20} N_2 O_{12} besteht. — Ammoniak wird von Phloridzin absorbirt, die Verbindung ist weiss, geht aber durch Feuchtigkeit und Luft durch Gelb und Roth in eine dunkelblaue Masse über, deren Reindarstellung ziemlich schwierig ist. Die Substanz ist trocken unkrystallisirbar, purpurblau, kupferglänzend, mit dunkelblauer Farbe in Wasser, mit blutrother in concentrirten Säuren löslich. Durch Chlor und desoxydirende Stoffe wird die Lösung entfärbt, in der Hitze wird Ammoniak entwickelt und ein

rother Körper gefällt, letzteres geschieht auch durch verdünnte Säuren. Der rothe Niederschlag verhält sich im Allgemeinen wie harzige Farbstoffe; Stass nennt ihn Phloridzein; er fand darin 49,0 C, 5,6 H, 5,0 N, 41,4 O = $C_{64} H_{90} N_6 O_{42}$. Jener blaue Körper ist die Ammoniakverbindung, welche 2 Atome Wasser enthält; aus ihrer Lösung erhält man durch Salpetersäure, Silber und besonders essigsaures Blei Niederschläge, welche resp. 2 Atome Silberoxyd und 5 At. Bleioxyd enthalten und in denen der organische Stoff = $C_{64} H_{86} N_6 O_{40}$ ist.

Mulder fand krystallisirtes Phloridzin = 53,8 C, 6,1 H, 40,1 O = $C_{21} H_{30} O_{12}$, geschmolznes = 57,5 C, 5,8 H, 36,7 O = $C_{12} H_{26} O_{10}$. Da er nun früher die Pirla'schen Analysen des Salicins bestätigt fand, so ist ihm das Phloridzin vom Salicin nur durch Wassergehalt verschieden, wie sich denn überhaupt die grosse Analogie beider Stoffe nach dem Obigen nicht verkennen lässt. — Dasselbe Thema führt Liebig durch, zeigt aber, dass für beide Stoffe andere Formeln, welche mit den Analysen fast besser stimmen, anzunehmen sind. Das Salicin ist = $C_{42} H_{58} O_{22}$ und zerfällt daher durch Säure in $C_{12} H_{28} O_{14}$ (Traubenzucker) und $C_{30} H_{30} O_8$ (Saliretin); das Phloridzin und das Phloretin unterscheiden sich von dem Salicin und Saliretin nur durch 2 At. Sauerstoff, sie sind = $C_{42} H_{58} O_{24}$ und $C_{30} H_{30} O_{10}$. Das Phloridzin verliert nun beim Trocknen nicht 3, sondern 4 At. Wasser, welche in der Bleiverbindung durch Bleioxyd zersetzt werden. Bei Verbindung mit Kalk werden 3 At. Wasser durch 3 At. Kalk verdrängt.]

Quassia Simaruba. Die Simarubarinde enthält nach Morin ein bitteres Extract, ölhaltiges Weichharz, Extractabsatz, Gallussäure und Holzfaser.

Die Wurzelrinden von *Liriodendron tulipifera*, *Pyrus malus*, *Prunus cerasus* u. s. w. scheinen, der Analogie des Phloridzins und Liriodendrins nach, sehr analoge Zusammensetzung zu haben.

c) Knollen. Die Knollen mehrer Pflanzen namentlich der *Solanum tuberosum*, *Helianthus tuberosus*, *Lathyrus tuberosus*, *Cyperus esculentus*, *Convolvulus Batatas* zeichnen sich durch ihren grossen Gehalt an Stärkmehl aus. Ausserdem enthalten sie alle Eiweiss, Gummi und einen stärkeartigen Faserstoff. In den Knollen von *Lathyrus* und *Cyperus* sind ausserdem fettes Oel und krystallisirbarer Zucker in nicht unbeträchtlichen Mengen enthalten. In *Helianthus tuberosus* ist der Zucker nicht krystallisirbar, die Stärke tritt als Inulin nur in der Menge von etwa 3 p. C. auf und das Eiweiss soll sich vom Gewöhnlichen durch die Fällbarkeit mittels Essigsäure und die sehr schwere Coagulirbarkeit unterscheiden. Die eigentlichen Kartoffeln enthalten keinen Zucker; ihr Stärkmehlgehalt wechselt von 9—19 p. C., er soll sich annähernd aus dem spec. Gewichte berechnen lassen. Die Kartoffeln selbst enthalten kein Solanin, nur die Keime (S. 184). Die Constitution der Or-

chideenknollen (*Salep*) ist bereit oben (S. 577) erwähnt worden. Die Georgineknollen (von *Dahlia pinnata*) enthalten viel Inulin und ein eigenes Oel, sind sonst den oben erwähnten ganz ähnlich.

d) Zwiebeln:

Allium sativum und *Cepa* haben beide einen sehr schleimigen, sauer reagirenden Saft, welcher viel Eiweiss, Pflanzenschleim, Gummi (bei *A. Cepa* auch Mannit und Zucker) und das beschriebene scharfe Oel enthält.

Colchicum autumnale. Die Wurzel der Herbstzeitlose enthält nach ältern Versuchen von Stoltze (der das Colchicin noch nicht kannte) viel Stärke, Extractivstoff, etwas Zucker, Schleim, Weichharz, ziemlich wenig Holzfaser. Pelletier und Caventou fanden später Inulin und nur wenig Stärke, Gummi, Extractivstoff, gallussaures Colchicin, ein eigenthümliches Fett, das bei Verseifung eine flüchtige Säure liefert.

Scilla maritima. Die Meerzwiebel ist nach Vogel sehr einfach zusammengesetzt, denn sie soll nur bestehen aus 30 Holzfaser mit Kalksalzen, 24 Gerbstoff und 35 Scillitin (S. 258) mit etwas Zucker.

Capitel III. Hölzer und Rinden.

Im Allgemeinen ist die Rinde reicher an wirksamen Stoffen, als das Holz, dessen Zusammensetzung auch mehr nach der Jahreszeit variirt.

a) Hölzer. Nur sehr wenig Hölzer sind analysirt, nicht einmal das Guajakholz.

Caesalpinia Crista, gelbes Fernambuck, enthält nach Chevreul Gerbstoff, freie Gallussäure, Essigsäure, Brasilin (S. 357), ätherisches Oel, Holzfaser und Kali und Kalksalze.

Haematoxylon campechianum; das Blauholz enthält nach Chevreul ebenfalls freie Essigsäure, einen nur in Alkohol löslichen, Leimlösung fällenden Stoff, kleberartige Substanz, Hämatin (S. 356), Weichharz, ätherisches Oel.

Strychnos colubrina. Im Schlangenholze fanden Pelletier und Caventou Holzfaser, Gummi, Extractivstoff, grünes Fett und Wachs und milchsaures Strychnin (kein Brucin?).

b) Rinden.

Aesculus Hippocastanum. Pelletier und Caventou kannten das Aesculin (Schillerstoff S. 230) noch nicht; sie fanden daher nur Gummi, eisengrünenden Gerbstoff, gelben und rothen Farbstoff, rothbraunes Harz, fettes Oel und eine freie Säure mit schwerlöslichem Magnesiasalze.

Bonplandia trifoliata (*cort. Angusturae*). Ehe Saladin in dieser Rinde das Cusparin nachgewiesen hatte, fand Fischer darin 89 Faser, 5,7

Gummi, 3,7 Extract, 1,9 weiches, 1,7 hartes Harz, etwas ätherisches Oel und caoutchoucartige Substanz.

[*Cinchona.* Ohne uns hier in die sehr verwickelte Diagnose der Chinasorten einlassen zu können, genüge hier die Bemerkung, dass jede ächte Chinarinde ausser Holzfaser Gerbstoff, Gerbstoffabsatz (Chinaroth), Gummi, Stärke, chinasaurem Kalk, etwas Harz oder Fett und die beiden Chinaalkaloide an Chinasäure gebunden enthält. Das gegenseitige Verhältniss der Bestandtheile ist aber sehr verschieden; was die Alkaloide anlangt, so ist darüber schon früher die Rede gewesen. Jede China muss geprüft werden, und die Probe erstreckt sich am natürlichsten zunächst auf den Gehalt an Basen. In Schweden wird deshalb von jeder einzuführenden Rinde ein Infusum gemacht, welches von Galläpfelinfusion stark weiss gefällt werden muss; man verlangt aber auch die dem Chinagerbstoff eigenen Reactionen mit Brechweinstein, Leimlösung und Eisenoxydsalzen. Nach Guibourt soll ein kalter, klarer wässeriger Auszug jeder guten Chinarinde mit schwefelsaurem Natron einen Niederschlag geben. Die verschiedenen üblichen Chinaproben beruhen alle auf expediter Darstellung der Alkaloide oder eines ihrer Salze. Duflos zieht mit Essigsäure aus, dampft ab, zieht mit Alkohol aus, entfärbt durch Thierkohle und fällt mit säurefreiem Platinchlorid. Das erhaltene Doppelsalz enthält im trocknen Zustande 44 p. C. Chinabasen. Henry zieht mit verdünnter Schwefelsäure aus, sättigt mit Ammoniak und fällt durch Galläpfelinfusion. Der getrocknete Niederschlag enthält 27 p. C. Chinabasen. Scharlau entfernt durch Kalilauge Gerbstoff, Chinaroth, Chinasäure, Harz und Fett, zieht dann den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aus, sättigt mit kohlensaurem Kalk, filtrirt nach einiger Zeit den Gyps ab, dampft ein, zieht den Rückstand mit kaltem Wasser aus und fällt die Lösung durch Kali. Beide Alkaloide können dann durch Aether getrennt werden. Veltmann endlich mischt das Chinapulver mit Quarzsand und zieht es in einem Verdrängungsapparate mit salzsäurehaltigem Alkohol aus. Die Lösung wird durch Kalkhydrat gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit wieder mit Salzsäure neutralisirt, mit Wasser verdünnt, verdunstet, vom abgeschiedenen Harze gefällt und dann durch Ammoniak gefällt.

Chinarinden, falsche, sind im engern Sinne solche, die keine Chinaalkaloide enthalten, im weitern solche, die nicht von einer *Cinchona* stammen. Zu letztern gehört vielleicht auch die *China Pitaya* (s. *Pitayin*) Die Rinde von *Portlandia hexandra* (*China de Carthagena*) fanden Pelletier und Caventou von ganz ähnlicher Zusammensetzung wie die ächte Chinarinde, nur mit sehr vorwaltendem Extractabsatz. Dagegen enthalten die von *Exostemma*-Arten kommenden Rinden keine Chinaalkaloide (trüben daher auch Galläpfelinfusion nur leicht); statt deren, wie es scheint, einen schwerlöslichen, mit Säuren verbindbaren Bitterstoff, im übrigen auch Gerbstoff,

Chinaroth, Chinasäure u. s. w. Man hat eine sehr ausführliche Untersuchung über das Verhalten der im Handel vorkommenden Chinarinden zu Reagentien von Anthon, deren Resultate wir aber hier übergehen müssen, da ein genaueres Eingehn in die Specialitäten überhaupt dieses Abschnittes Zweck weder sein kann noch soll.

Die *China nova* — unbekannten Ursprungs — enthält nach Pelletier und Caventou viel Gerbsäure, eine dem Chinaroth sehr ähnliche Substanz, gelben Farbstoff, Gummi, Stärke, Chinovasäure und Spuren einer Salzbasis (Chinovin S. 207). Zu Annahme der Letztern hat vielleicht die später von Buchner entdeckte Gegenwart des Chinabitters (Smilacina) Veranlassung gegeben.

Croton Cascarilla. Die Cascarillrinde besteht nach Trommsdorff aus 65,6 Faser, 18,7 Extractivstoff (Cascarillin) und Gummi, 15,1 Harz und 1,6 ätherischem Oel. Das braune, weiche, schwach bittere Harz läßt sich theils durch Aether, theils durch essigsaures Kupfer in ein hartes, indifferentes, aromatisches Alpha- und ein geruch- und geschmackloses negatives Betaharz theilen.

Daphne Mezereum und *alpina.* Die Rinde dieser Seidelbastarten haben sehr ähnliche Zusammensetzung. Sie bestehen nach Gmelin und Bley, ausser den Salzen und der Holzfaser aus Daphnin (S. 208) Extractivstoff, gelbem Farbstoff, Gummi, freier Aepfelsäure, Wachs und einem durch Alkohol ausziehbaren scharfen Harze. Dieses Harz bedingt die Wirkungen der Rinde, es ist dunkelgrün und hart, in Aether und Alkohol löslich; wenn man aus der alkoholischen Lösung das Harz durch Bleizucker fällt, kann man ein dickes, goldgelbes, sehr brennendes und scharfes, leicht verseifbares und dabei auch eine nicht näher untersuchte flüchtige Säure entwickeln. Das Oel ist ausgezeichnet durch einen Gehalt von Phosphor.

Kuruf cortex, unbekannten Ursprungs, enthält nach Trommsdorff einen aromatischen Bitterstoff, ein kratzend bitteres Harz, Stärke, Gummi, Holzfaser, pflanzensauren Kalk.

Laurus Cassia und *Laurus cinnamomum.* Die Rinden dieser Bäume pflegen sich bekanntlich gegenseitig substituirt zu werden, aber, wie es scheint nicht ganz mit Recht. Zwar enthalten sie ganz dasselbe Oel und ein aromatisches Harz, auch Gummi, aber der Cassienzimmt enthält 64 p. C. Holzfaser und nach Bucholz keinen Gerbstoff, während der ächte Zimmt über 80 p. C. Holzfaser und eisengrünenden Gerbstoff enthält.

Pinus sylvestris. Berzelius hat in der Kiefernrinde 18 Pectin, 15 zuckerhaltiges bitteres Extract, 6,6 ölhaltiges Harz und 7 Gerbstoff gefunden.

Pinus maritima. In dieser Rinde fand Nardo 50,2 eisengrünenden Gerbstoff, 10,4 Extractivstoff, 6,9 gummigen Extractivstoff, 3,9 Schleim,

1,0 Harz, 0,5 Extractabsatz, 25,1 Holzfaser; in dem Extractivstoff war eine krystallisirbare Substanz enthalten. Das Wasserextract dieser Rinde ist nach LANDERER dem *extr. Ratanhiae* sehr ähnlich.

Prunus Padus. Die Faulbaumrinde ist besonders wegen ihres Gehalts an Bittermandelöl merkwürdig; sonst enthält sie nach JOHN Gerbstoff, Extractivstoff, Gummi und Holzfaser.

Quercus Robur. GERBER fand in der Eichenrinde 58,2 Faser, 6,8 Pectin, 4,5 Extractabsatz, 5,6 Gerbstoff, 1,1 Gallussäure, 8,5 Gummi, 2,3 Gerbstoffabsatz, 2,4 Kalk- und Magnesiasalze, 1,1 Weichharz, 0,7 Fett und 8,3 Extractivstoff mit Salzen und Zucker. Aus Letzterem wird durch absoluten Alkohol ein rein bitteres, rothgelbes, neutrales, aber durch Säuren fällbares und sich damit verbindendes, zum Theil durch Bleiessig fällbares und Spuren eines krystallinischen Stoffs enthaltendes Extract erhalten.

Quercus suber. CHEVREUL fand im Kork ausser Suberin (S. 622) und Cerin (S. 413) noch einen rothen und gelben Farbstoff, Eichengerbstoff, Gallussäure, Weichharz, eine braune stickstoffhaltige Substanz und ein pflanzensaures Kalksalz.

Quillaia saponaria. Nach einigen unvollkommnen Versuchen von HENRY und BOUTRON-CHARLARD enthält diese Rinde Faserstoff, Stärke, Zucker, braunen Farbstoff, etwas Gummi, einen scharfen schäumenden Stoff (Saponin), freie Säure und mehre Salze.

[*Rhopala montana* (*Alchornea latifolia*). Die Alcornocorinde soll nach BILTZ ausser dem Faserstoff Gerbstoff, gummiges Extract, eine krystallinische und eine nur in Alkohol lösliche Substanz enthalten. — Die, wie es scheint mit dem *cort. Chinae albus* HUMBOLDTS identische falsche Alcornoco von MARTIUS ist nur oberflächlich untersucht, scheint aber, bis auf einen geringen Gerbstoffgehalt der *cortex Kuruf* sehr ähnlich zu sein.]

Salix alba. Neben dem Salicin enthält die Weidenrinde nach PELLETIER und CAVENTOU grünes Fett und Wachs, gelben Farbstoff, eisengrünenden Gerbstoff, rothen Gerbstoffabsatz, eine Säure mit löslichem Magnesiasalze und Holzfaser.

Solanum Pseudoquina. Diese Rinde enthält nach VAUQUELIN kein Solanin, aber 66,7 Holzfaser, 8,0 einer bittern, durch Gerbstoff fällbaren, auflöslichen Substanz, 5—6 oxalsauren Kalk, 3,16 stickstoffhaltige, gummiartige Substanz, 2,0 bitter harzartigen Stoff, ein aromatisches Fett und etwas Stärke.

Strychnos Nux vomica. Die falsche Angustura enthält nach PELLETIER und CAVENTOU Gummi, Zucker, gelben Farbstoff, Fett, gallussaures Brucin (und Strychnin) und Holzfaser.

Strychnos Pseudochina. VAUQUELIN fand in dieser Rinde kein Strychnin, aber ein besonderes Harz, ein bitteres Extract, Gummi und eine

eigenthümliche, in ihrem Verhalte zu Eisensalze und Leimlösung dem Gerbstoff ähnliche Säure.

Winterania canella. Henry fand im weissen Zimmt ätherisches Oel, aromatisches Harz, ein nach Petroz und Robinet aus Canellin (S. 295) und Winteraniabitter (S. 289) bestehendes Extract, Gummi, Stärke, Eiweiss, Kali- und Kalksalze, Holzfaser.

[Von verschiedenen andern Rinden, welche nicht unwichtig sind z. B. *Cort. adstringens brasiliensis* (und die fälschlich unter diesem Namen gehenden Rinden), *cort. Jurema*, *cort. Barbatimao*, *cort. Massoy* u. s. w., deren Abstammung grösstentheils noch ungewiss ist, kennt man nur im Allgemeinen das Verhalten zu Reagentien; von sehr vielen nur einzelne Stoffe, die an den gehörigen Stellen bereits beschrieben sind. — Die verschiednen Elementaranalysen, welche zu Ermittelung der Heizkraft mit den meisten Hölzern angestellt wurden und darin 48,2—50,2 C und 5,9—6,9 H nachwiesen, gehören in die technische Chemie, da sie analytisch natürlich keinen besondern Werth haben.]

Capitel IV. Kräuter *(herbae* und *summitates).*

Analysen von Kräutern, insofern man darunter die Gesammtmasse der Stengel, Blätter und Blüthen begreift, haben natürlich verhältnissmässig noch weniger Werth, als die Analysen gesonderter Pflanzentheile. Man hat indessen mehrere analysirt.

Artemisia absynthium. Braconnot fand im Wermuth 61,2 Wasser, 10,8 Faser, 3,0 unreinen Bitterstoff (Absynthiin S. 283), 1,3 stickstoffhaltige Substanz, 1,2 Eiweiss, 0,7 Harz, übrigens Stärke, ätherisches Oel, Salpeter und andere Salze. Das officinelle Extract soll nach Leonhardi 79,4 gummiartige, 5,4 harzartige und 15,6 bittere extractive Theile enthalten.

Asparagus officinalis (turiones); Vauquelin und Robiquet haben nur den ausgepressten Saft untersucht und darin ausser Asparagin ziemlich viele Salze, Gummi, Extractivstoff, Farbstoff, Eiweiss, ein zähes, scharfes Harz, Wachs und Chlorophyll gefunden.

Ballota lanata enthält nach Jori eisengrünenden Gerbstoff, bitteres Extract (Ballotin S. 285), Chlorophyll, Wasser, Faser und Salze.

Brassica. Die Blätter des Weisskohls scheinen nach der Untersuchung des Safts von Schrader ähnlich wie der Blumenkohl zusammengesetzt zu sein. In letzterm fand Trommsdorff 1,8 p. C. Faser, 8,2 p. C. Pectin und Harz, 0,5 Eiweiss, übrigens Extractivstoff, Fett, Chorophyll, freie Aepfelsäure, oxal-, phosphor- und schwefelsaure Salze.

Chenopodium olidum. Chevallier und Lassaigne fanden darin Eiweiss, aromatisches Harz, Bitterstoff, viel Salpeter, kohlensaures Ammoniak und andere Salze.

Cochlearia officinalis; Braconnot fand darin Holzfaser, Chlorophyll, Eiweiss, scharfes, schwefelhaltiges Oel, ein von Gerbstoff fällbares und ein nicht fällbares Extract und mehrere Salze.

Conium maculatum. Schrader fand den Schierlingssaft von eben so indifferenter Zusammensetzung, wie den Weisskohlsaft; später wurde das Coniin entdeckt.

Erica vulgaris. Das blühende Kraut enthält nach Bley 17,1 Faser, 3,0 Inulin, 9,9 Gummi mit Gerbstoff, 1,4 rother Farbstoff, 6,0 Chorophyll, 4,2 Eiweiss, Gummi und Kalksalze — Rest Wasser und darin eine freie Säure, nach Bley Fumarsäure.

Fumaria officinalis. Merk fand darin Chlorophyll, Eiweiss, bitteres Extract (darin Peschiers Fumarin S. 211), Weichharz, Gummi und Salze (dabei fumarsaurer Kalk).

Gratiola officinalis enthält nach Vauquelin einen Saft in dem sich wenig Eiweiss, ein eigenes bitteres Extract, welches sauer reagirt, in Alkohol und Wasser löslich, durch Bleiessig fällbar und von drastischer Wirkung ist, ein in Wasser lösliches, nicht bitteres Extract, Gummi und Salze finden.

Hordeum vulgare. Das Stroh der Gerste — womit wohl im Wesentlichen alle Gräser übereinstimmen — enthält nach Einhof im grünen Zustande 82,8 Wasser, 9,5 Faser, 2,4 Chlorophyll und Eiweiss, 2,9 Extractivstoff, 0,9 Eiweiss, 0,4 phosphorsauren Kalk. Im gelben reifen Zustande enthält es nur 10,9 Wasser, 70,3 Faser, 15,5 Extractivstoff, 1,7 Eiweiss, 0,9 Extractabsatz mit 0,7 Kieselerde.

Indigofera Anil und *Isatis tinctoria* sind nach Chevreul ganz analog zusammengesetzt, nur enthält erstere 30mal mehr Indig, keine freie Säure und weniger alkoholisches Extract. Die Bestandtheile sind: sehr wenig (5 p. C.) Pflanzenfaser, Chorophyll mit Eiweiss und Indig (bei *Isatis* ohne Indigroth), Zucker, Extractivstoff, Pflanzenleim, verschiedene Salze, eine flüchtige, schwefelhaltige Substanz; mehrere Salze, im Waid ausserdem eine freie Säure und zwei nicht näher untersuchte krystallinische Stoffe.

Ledum palustre enthält nach Meissner 6 Wasser, 11 Faser, 31 Pectin (?), 6 Gummi, 4 Extractabsatz, 4 Gerbstoff, 3 Schleimzucker, 7,5 Harz, 11,5 Chlorophyll, 4,6 braunes Extract, 1,6 ätherisches Oel (Porschöl).

Mesembryanthemum crystallinum. Der Saft enthält nach John nur 3 p. C. feste Stoffe und darin Chlorophyll, Gummi, Extractivstoff, Salpeter, Kochsalz und eine Spur von Harz.

Pisum sativum. Erbsenstroh enthält nach Einhof im grünen Zustande 78 Wasser, 10 Faserstoff, 1,8 Chlorophyll und Eiweiss, 1,4 Stärke, 0,9 Eiweiss, 4,6 Wasserextract (Zucker, Extractivstoff, Gallussäure), 0,6 Extractivstoff.

Rhus radicans. Nach einigen Versuchen von Achard enthält der Sumach Chorophyll, 2,17 p. C. Harz, 3,24 gummiges Extract. Die Eigenschaft des Safts, sich an der Luft zu schwärzen, hängt von einem eignen, durch Salpetersäure und Chlor, durch das Trocknen zerstörbaren, aber nicht näher untersuchten schwarzen Farbstoffe ab.

Saccharum officinarum. Nach Avequin's Untersuchungen ist das Zuckerrohr, abgesehen von etwa 10 — 12 p. C. krystallinischen Zucker ganz wie andere Gramineen zusammengesetzt.

Sophora Japonica enthält nach Fleurot Cathartin, Riechstoff, gelben Farbstoff, Eiweiss, Chlorophyll, Stärke, Gummi, Schleimzucker, Caoutchouc und Salze.

Capitel V. Blätter.

Aconitum. Die verschiedenen Aconitarten enthalten nach Bucholz etwa 84 p. C. Wasser, 15 Pflanzenfaser, 2,2 Eiweiss, 5,0 Harz und Wachs, 2,8 bitteres zerfliessliches Extract, 3,7 Gummi und Salze. Das Aconitin und die Aconitsäure kannte Bucholz noch nicht.

Arbutus uva ursi; diese Blätter bestehn nach Meissner aus 6 Wasser, 9,6 Faser, 17,6 Extractivstoff (mit Absatz), 15,7 Gummi (und Pectin), 0,8 Extractabsatz, 3,3 Extractivstoff mit Salzen, 4,4 Harz, 1,2 Gallussäure und 36,4 Gerbstoff.

Atropa Belladonna. Vor Entdeckung des Atropins wurden diese Blätter von Vauquelin, später von Brandes analysirt. Dieser fand 25,8 Wasser, 13,7 Faser, 1,5 äpfelsaures Atropin; 10,7 Eiweiss, 1,2 Stärke, 8,3 Gummi, 6,9 Pflanzenleim, 16,0 Pseudotoxin (S. 263), 5,8 Chlorophyll, 0,7 Wachs. — [Beim Atropin ist des Umstandes gedacht worden, dass Brandes ein flüchtiges Alkaloid in der Belladonna zu finden geglaubt habe. Kürzlich fand Lüberind, dass allerdings neben dem Atropin noch ein ammoniakähnliches, flüchtiges Alkaloid — Belladonnin — darin vorhanden sei. Wenn man das Kraut mit Kalilauge destillirt, das ammoniakalische Destillat durch Platinchlorid fällt, den weissen Niederschlag aber in einer Retorte mit 2 Th. reinem kohlensaurem Kali erhitzt, so erhält man ein von Kohlensäure und Chlor freies Sublimat, welches sich leicht und mit alkalischer Reaction in Wasser löst, aus der Lösung mit 3 Atomen Wasser in farblosen rechtwinklichen Prismen krystallisirt, dem Ammoniak sehr ähnlich ist, aber bei Verbrennung mit Kali und Salpeter keinen Dampf entwickelt, der salpetersaure

Silberlösung fällt. Säuren werden dadurch neutralisirt, die Salze sind den Ammoniaksalzen ähnlich; durch Salpeter- und Chlorsäure erleidet es jedoch ganz eigenthümliche Zersetzungen, aus denen gelbe, krystallinische, kein Ammoniak enthaltende Verbindungen resultiren. Löwig hält demnach das Belladonnin nicht für einfach. Es besteht aus 28,5 C, 32,1 N, 22,4 H, 17,0 O.

Betula alba. Grassmann fand in jungen Birkenblättern 54,5 Wasser, 33,8 Faser, Harz, Chlorophyll und Wachs, 11,4 Extractivstoff mit Eiweiss, Gummi und freier Säure und 0,3 eines balsamischen, stearoptenhaltigen ätherischen Oels.

Cassia Senna. Nach Feneulle enthalten die Sennesblätter ausser Wasser, Pflanzenfaser und dem S. 260 beschrieben Cathartin, Chlorophyll, fettes und ätherisches Oel, Eiweiss, einen stickstoffigen, gelben, durch Salpetersäure rothwerdenden Farbstoff und Salze.

Centaurea benedicta. Morin fand in diesen Blättern ausser Wasser und Faserstoff, Eiweiss, Gummi, ein weiches Gemenge von Oel und Chlorophyll, braunes Harz, Zucker, Salpeter, Cardobenedictenbitter (S. 285).

Datura Stramonium. Das Kraut ist vor Entdeckung des Daturins analysirt und nichts besonderes darin gefunden worden.

Digitalis purpurea. Bei der Ungewissheit über die wichtigsten Substanzen des *Digitalis* (vergl. Digitalin S. 208), weichen die Analysen sehr ab. Folgen wir Radig, so enthalten die Blätter 43,6 Faser, 9,3 Eiweiss, 6,0 Chlorophyll, 14,7 Skaptin (S. 223), 8,2 Digitalin (S. 209), 0,4 Pikrin (S. 222), 17,9 Essigsäure, Eisenoxyd und Kali (? ?).

Eupatorium aga-pana. Waflart fand in den Blättern dieser Pflanze viel ätherisches Oel, fettes Oel, Bitterstoff und kleine Mengen von Zucker und Stärke.

Guaco. Faure hat in den Guacoblättern ausser Guacin (S. 286) Wachs, Chlorophyll, adstringirenden Extractivstoff, Faserstoff und Salze gefunden.

Ilex aquifolium. Die Stechpalmenblätter enthalten nach Lassaigne Faserstoff, Gummi, gelben Farbstoff, Chlorophyll, wachsartiges Fett und Ilicin (S. 286).

Ledum latifolium. Diese in Nordamerika als *James's tea* bekannten Blätter enthalten nach Bacon Wasser, Holzfaser, Chlorophyll, Wachs, Gerbstoff, Gallussäure, Bitterstoff, riechenden Stoff, stickstoffhaltige Substanz, Gummi und verschiedene Salze.

Menyanthes trifoliata. Trommsdorff fand im Fieberklee 15,6 Faser, 0,37 Eiweiss, 0,12 Chlorophyll, 3,92 Gummi, Inulin, Extractivstoff (Menyanthin S. 287) und Salze.

Nicotiana Tabacum. Nach Posselt und Reimann enthält der Tabak 88,3 Wasser, 4,9 Holzfaser, 1,0 Kleber, 1,7 Gummi, 2,9 Extractivstoff, 0,5 Aepfelsäure, 0,26 Harz, 0,26 Eiweiss, 0,24 äpfelsauren Kalk,

übrigens Spuren von Stärke, andere Salze, Nicotin und Nicotianin, über deren Gewichtsverhältnisse u. s. w. S. 197 und 460 das Nöthige gesagt ist.

Quercus infectoria — Gallae. Die Galläpfel enthalten nach H. DAVY 63 Faser, 26 Gerbstoff, 6 Gallussäure, 2,4 Schleim und Extractabsatz, übrigens Salze. BRACONNOT will Zucker, HAGEN ätherisches Oel beobachtet haben.

Salvia officinalis. Die Salbeiblätter enthalten nach ILISCH 75 Wasser, 16 Faser, 2 Extractivstoff mit Salpeter, 1,5 Gummi und Extractabsatz, 2,9 Chlorophyll, 0,4 Eiweiss, 0,16 ätherisches Oel.

[*Thea Bohea.* MULDER hat neuerdings eine sehr vollständige Untersuchung des Thees gemacht. In allen untersuchten Sorten fand er 4,76 — 5,56 Asche, 17,08 — 28,32 Eiweiss, 18,24 — 23,6 durch Salzsäure erhaltenes Extract, in den schwarzen Theesorten 1,5, in den grünen nur Spuren von Extractabsatz, 18,64 — 22,88 Extractivstoff, 12,88 — 17,8 Gerbstoff, 7,28 — 12,2 Harz, 0,0 — 0,32 Wachs, 1,28 — 3,24 ätherisches Chlorophyll, 0,60 — 0,98 ätherisches Oel, 0,46 — 0,65 Thein (S. 245). Im Allgemeinen war der Japanische Thee reicher an ätherischem Oel, Chlorophyll, Thein und Faser, als der Chinesische. Die schwarzen Sorten (*Congo*) unterschieden sich aber von den entsprechenden grünen (*Hayson*) durch geringeren Gehalt an ätherischem Oel, Chlorophyll, Gummi, Gerbstoff, Eiweiss, wogegen sie mehr Harz, Extractabsatz, Pflanzenfaser enthielten und mehr durch Salzsäure auszieh bare Theile, der Theingehalt war wesentlich derselbe. Der Unterschied beider liegt also wohl nur im Alter und in schärferem Trocknen der Blätter. — Die Eigenschaften des Thees beruhen auf dem aromatischen Theeöl (welches zum Theil auch von mehren absichtlich zugesetzten aromatischen Oelen herrühren kann), dem Thein, welches mit dem Gerbstoff in einer etwas schwerlöslichen Verbindung vorhanden ist und dem Gerbstoff (eisenschwärzendem). Das wässerige Infusum enthält diese Bestandtheile und zwar das erste vorzüglich Oel und Theinverbindung, die späteren vorzüglich Gerbstoff und Gummi.]

Capitel VI. Blüthen (*flores et summitates*).

Anthemis nobilis. WEISS fand darin 62 Faser, 5,25 Harz, 4,0 Bitterstoff, in Alkohol löslich, 3,12 schäumendes alkoholisches Extract, 5,5 wässeriges Extract, 3,6 Chlorophyll und Fett, 1,5 Wachs, 7,75 Salzsäure-Extract, 1,80 Salze, Spuren von ätherischem Oel und Gerbstoff.

Arnica montana. In den Wohlverleiblüthen ist ätherisches Oel (blaues), weiches scharfes Harz (7,5 p. C., S. 558), braungraues hartes Harz (17,5), eigner Extractivstoff (Arnicin S. 261 15 p. C.), Eiweiss, gelber Farbstoff und Gallussäure gefunden worden.

Artemisia santonica (*semen Cinae*). Wackenroder fand den Levantischen und Ostindischen Wurmsamen ziemlich gleich zusammengesetzt, beide enthielten 35,5 Faser, 15,5 gummigen Extractivstoff, 21 bittern Extractivstoff mit Salzen, 8—10 Extractabsatz, 2—4 äpfelsauren Kalk, 6—7,5 grünes Weichharz, 4,5—6,5 braune, bittere, harzige Substanz (darin das später entdeckte Santonin S. 224), 0,35—0,48 Cerin. Der Levantische enthielt noch 6,7 erdige Stoffe, ihm gehören die geringeren Ansätze der zuletzt erwähnten Bestandtheile an.

Calendula officinalis. Geiger fand in den Ringelblumen 62,5 Faser, 19,1 bitteres Extract, 6,8 freie Aepfelsäure und bitteres Extract, 5,5 äpfelsaures Kali, 3,5 Calendulin (S. 573), 1,5 Gummi, 1,25 Stärke, 0,62 Eiweiss, 1,47 äpfelsauren Kalk, 0,66 Chlorkalium.

Caryophylli aromatici enthalten nach Trommsdorff: 28 Faser, 18 Wasser, 18 ätherisches Oel (Nelkenöl S. 462), 13 Gerbstoff, 13 Gummi, 6 geschmackloses Harz, 4 Gerbstoffabsatz. Das ätherische Oel lässt sich nur schwer durch Destillation gewinnen; Alkohol zieht aus den Gewürznelken Caryophyllin (S. 464) oder eine sehr ähnliche Substanz aus.

Carthamus tinctorius. Der Safflor enthält nach Dupour 49,6 Holzfaser, 26,8 gelben, 95 rothen Farbstoff, 5,5 Kleber, 4,2 Extractivstoff, 0,3 Harz, 0,9 Wachs, 4,6 Unreinigkeiten und Sand, übrigens Salze und 6 p. C. Wasser.

Crocus orientalis. Der Safran enthält nach Lagrange und Vogel 55,5 Polychroit (worin 16,75 flüchtiges Oel S. 337), 7,5 gelbes ätherisches Oel, 6,5 Gummi, 0,5 Wachs, 0,5 Eiweiss, 10 Faser, 10 Wasser.

Hypericum perforatum. Buchner fand darin 68 Wasser, 6 Hypericonroth (S. 390), übrigens Gummi, Gerbstoff, Extractivstoff, Absatz, Pectin und Faser.

Tilia europaea. Siller fand in den Lindenblüthen: 73 Wasser, 14 Faser, 3,3 unreinen Zucker, 1,4 Extractivstoff, 2,0 gewürzhaftes Harz, 0,7 Chlorophyll, 4,7 Schleim, 0,8 Eiweiss — unwägbares Arom (S. 455).

Verbascum Thapsus. Morin fand in den Blüthen der Königskerze Spuren von ätherischem Oel, gelbliches, saures Fett, grünes, butterartiges Fett, rothbraunes Harz, Zucker, Gummi, Faserstoff und Salze.

Capitel VII. Pollen.

Der Pollen der Pinusarten enthält nach John *circa* 75 p. C. Pollenin, 5 Zucker, 5 Salze und Gummi, 4 braungelbes Harz, 2 Wachs, 4 Eiweiss, 3 Salze, Spuren von Oel, Extractivstoff und Schwefel. Braconnot fand im ungetrockneten Pollen der *Typha latifolia* 47 Wasser und daher nur 26 Pollenin und Farbstoff, 18 Zucker und stickstoffige Substanz, 3,6 Fett, 2,1

Stärke (?) und Salze. — Der Tulpenpollen enthält nach John ausser Pollenin und gelbem Farbstoff noch einen violetten Farbstoff, blau gefärbtes Wachs, unkrystallisirbaren Zucker, Eiweiss, saure äpfelsaure Salze. — Im *Lycopodium* finden sich nach Bucholz 89 Pollenin, 6 Oel, 3 Zucker, 1,5 schleimiges Extract. — Man vergleiche hierzu S. 621.

Capitel VIII. Samen und Früchte.

Aesculus hippocastanum. Die von der Schale befreiten Samen enthalten nach Hermbstaedt 19,8 stärkeartige Faser, 35,4 Stärke, 17,2 Eiweiss, 13,5 Gummi, 11,5 Extractivstoff, 1,2 fettes Oel. Später fand Fremy auch Saponin. Die grüne Schale enthält viel Gerbstoff.

Amomum Grana Paradisi. Nach Willert findet sich in den Paradieskörnern ein durchdringend riechendes ätherisches Oel, viel Harz, Extractivstoff und 83 p. C. Schleim und Holzfaser.

Amomum repens. In den Cardamomen fand Trommsdorff 77,3 stärkartige Faser, 10,4 fettes, 4,6 ätherisches Oel, 3,0 Stärke, 1,8 Schleim, 2,9 gelben Farbstoff und pflanzensaures Kalisalz. In Wasser quellen die Cardamomen schleimig auf.

Amygdalus communis. Süsse Mandeln enthalten nach Boullay 54 Oel, 24 Eiweiss (Emulsin S. 480 und 627), 6 Schleimzucker, 3 Gummi, 3,5 Wasser, 4,0 Faser, 5,0 Schalen. Die bittern Mandeln dagegen nach Vogel nur 28 Oel, 30 Eiweiss (wobei wahrscheinlich das später entdeckte Amygdalin ist), 5 Faser, 8 Schalen, 6 Zucker, 3 Gummi. Das ätherische Oel ist bekanntlich in den bittern Mandeln nicht fertig gebildet, man vergleiche darüber S. 477 ff.

Amygdalus persica. Berard fand in den unreifen Pfirsichen 89,4 Wasser, 3,6 Faser, 4,1 Gummi, 0,75 Eiweiss, 0,04 Chlorophyll, 2,7 Aepfelsäure und Spuren von Zucker; in den reifen aber 74,9 Wasser, 16,5 Zucker, 5,1 Gummi, 1,9 Faser, 0,17 Eiweiss und 0,1 Farbstoff.

Anisum sativum. Brandes fand im Anis 3,7 fettes und ätherisches Oel, 3,0 äth. Oel, 0,55 Harz mit äpfel- und essigsauren Salzen, 0,65 stickstoffige, in Alkohol unlösliche Substanz, 1,0 unkrystallisirbaren Zucker, 6,5 Gummi mit Salzen, 1,0 saures äpfelsaures Kali, 6,5 Extractivstoff mit Gummi und Salzen, phosphorsauren Kalk mit organischer Substanz, 35,9 Faser, 8,9 Anisulmin (ein durch Kali ausgezogenes Gemenge von Extractabsatz und Eiweiss), 2,9 Gummoin (ein durch das Kali sehr veränderter Stoff), 3,5 unlösliche Salze, 23 Wasser.

Apium petroselinum. Nach Rump enthält der Petersiliensamen 48,5 Faser, 3,0 Eiweiss mit phosphorsaurem Kalk, 6,9 Schleim, Extractiv-

stoff, Gummi und Stärke mit Salzen, 16,5 Stearin, 5,6 Klain, 3,5 Extractivstoff, 7,1 in Alkohol löslichen schleimigen Stoff, 1,4 ätherisches Oel.

Areca Catechu. Die Frucht der Catechupalme ist nach Morin sehr reich an Gerbstoff, Gerbstoffabsatz und Gallussäure, enthält ausserdem fettes und ätherisches Oel, Gummi, Faserstoff, Salze und einen in Alkohol und Wasser löslichen, durch Eichengerbstoff fällbaren, Eisensalze schwärzenden, Leimlösung, aber nicht Brechweinstein fällenden Stoff.

Avena sativa. Der Hafer besteht nach Vogel aus 66 Mehl und 34 Kleie; das Mehl enthält 24 Wasser, 59 Stärke, 4,3 Kleber, 2,5 Gummi, 8,2 Zucker und Extractivstoff, 2,0 fettes Oel.

Berberis, der Saft der Berberitzenbeere enthält nur Aepfelsäure.

Bertholletia excelsa. Die holzige Schale der Frucht enthält nach Morin Gerbstoff, Gallussäure, Gummi, Schleimzucker, essigsaures Kali u. s. w.; der Kern viel fettes Oel und Eiweiss, Schleimzucker und Gummi.

Cannabis sativa; Bucholz fand in den Hanfsamen 19,1 fettes Oel, 24,7 Eiweiss, 9,0 Gummi, 1,6 Zucker und bittres Extract, 1,6 Harz, 43,3 Faser und Schalen.

Capsicum annuum. Der Samen enthält nach Bucholz 12 Wasser, 28 Faser, 3,2 Eiweiss, 9,2 Gummi, 21,0 Extractivstoff und Gummi, 8,6 bittres Extract, 4,0 scharfes Weichharz, 7,6 Wachs. — Das von allen andern Theilen befreite Pericarpium besteht nach Braconnot aus 9,0 Wachs und rothem Farbstoff, 1,9 Capsicin (S. 558), 6,0 pectinsaurem Kali, 9,0 *matière feculente* (mit Extractabsatz verunreinigtes Pectin), 5,0 leimähnlicher stickstoffiger Substanz, 6,0 citronsaurem Kali, etwas Gummi, 67,8 Faser mit Kalisalzen.

Carum carvi. Trommsdorff fand im Kümmel 70 Faser, 3,8 Wasser, 8,0 eisengrünenden Gerbstoff, 7,0 grüngelbes, dickes, fettes Oel, 1,5 Wachs, 0,4 ätherisches Oel, 0,3 Harz, 2,0 Schleimzucker mit Salzen, 4,0 Schleim mit Salzen, 3,0 sauren äpfelsauren Kalk.

Cassia acutifolia (folliculi sennae). Feneulle fand darin Farbstoff, Cathartin, Eiweiss, Schleim, fettes und flüchtiges Oel, Aepfelsäure, äpfelsaure und andere Salze, Kieselerde, Holzfaser.

Cassia fistula. Das Extract der *Pulpa Cassiae* enthält nach Henry 60—70 p. C. Zucker, 19—25 p. C. Wasser, 3—7 p. C. Gummi und 4—13 p. C. Gerbstoff, Spuren von gelbem Farbstoff und Pflanzenleim.

[*Chaerophyllum bulbosum.* Aus den Samen dieser Pflanze hat Polstorff neuerdings durch Destillation mit Aetznatron und Sättigen des Destillats mit Schwefelsäure neben Ammoniak auch eine kleine Menge eines in Wasser löslichen, mit Alkalien einen durchdringenden Geruch entwickelnden, durch Gerbstoff fällbaren, giftigen Salzes erhalten, in dem er ein dem Conin analoges Alkaloid — Chaerophyllin — annimmt.]

Citrus. Im Citronensaft ist neben Citronensäure noch etwas Bitterstoff, Gummi und Aepfelsäure enthalten. Die unreifen Pomeranzen enthalten nach LEBARTON flüchtiges und fettes Oel, Hesperidin (S. 237), Chlorophyll, Bitterstoff, Gummi, Eiweiss, Faser, Citronensäure, Aepfelsäure, Spuren von Gallussäure und Salze.

Cocos nucifera. Die Cocosnuss besteht nach BRANDES aus 49 p. C. äussere fasrige Umhüllung, 21 p. C. harte Schale, 36 p. C. eines Marks (welches nach BRANDES im frischen Zustande 45 Wasser, 25 Cocinfett, 6 Faser, Eiweiss, Kleber, Zucker und Salze, nach BIZIO im trocknen Zustande 71,5 Cocin, 15,0 Faser, 7,7 Eiweiss, 5,6 Gummi, 1,6 Mannit (?) und 0,2 Farbstoff enthält) und 3 p. C. wässeriger Flüssigkeit, welche nach BRANDES 85, nach BIZIO 95 p. C. Wasser, übrigens Eiweiss, Gummi, etwas Harz, einen durch Bleiessig und Gerbsäure fällbaren Extractivstoff (nach BIZIO 3,8 Mannit) enthält.

[*Coffea arabica.* Aus den sehr verschiedenen Untersuchungen über den Kaffee geht hervor, dass derselbe stets hornartiges Eiweiss, Fett (S. 413), Harz, Gerbstoff (S. 117), Caffein (S. 245), etwas Zucker und vielleicht eine eigenthümliche Säure (S. 117) enthält. Die relativen Quantitäten dieser Bestandtheile scheinen sehr zu wechseln. Das wässerige Extract enthält Gerbsäure, Extractivstoff, Gummi, Caffein, etwas Oel und Harz. Beim Rösten scheinen sich die wesentlichen Bestandtheile ausser dem Wasserverluste, welcher je nach der Farbe 12 — 24 p. C. beträgt, nicht sehr zu verändern; das empyreumatische Oel, welches dem Kaffee erst sein eigentliches Arom ertheilt, scheint namentlich aus dem hornartigen Eiweiss (nach andern aus der Kaffeesäure oder dem Kaffeegerbstoff) sich zu bilden; das Caffein bleibt unverändert, der Gerbstoff geht wohl zum Theil in Absatz über, das Gummi wird braun. Das Arom des gebrannten Kaffees soll namentlich leicht durch Destillation mit sehr verdünnter Schwefelsäure isolirt werden; es ist negativer Natur, denn durch Alkalien verschwindet der Geruch. Eine genaue vergleichende Untersuchung des gebrannten und ungebrannten Kaffees ist noch Bedürfniss.]

Coriandrum sativum. Der Coriander enthält nach TROMMSDORFF 65,2 Faser, 9,7 Wasser, 7,5 Schleim, Gerbstoff, stickstoffiges Extract, Salze, 4,0 Extractivstoff und äpfelsaures Kali, 7 Stearin, 6 Elain, 0,5 äth. Oel.

Coumarouna odorata. Die Tonkabohnen enthalten nach BOULLAY und BOUTRON CHARLARD fettes Oel, Coumarin (S. 459), Zucker, Gummi, Stärke, Faserstoff, Aepfelsäure, äpfelsauren Kalk und ein Ammoniaksalz.

Croton Tiglium. Der Samen (welcher nach NIMMO aus 64 Kern und 36 ölfreier Schale besteht) enthält nach PELLETIER und CAVENTOU Crotonöl (27,5 p. C.), Gummi, Eiweiss und Faser.

Cucumis colocynthis. Das von den Kernen befreite officinelle Mark enthält nach MEISSNER: 5 Wasser, 19 Faser, 17,6 gummiges Extract, 13,2 Harz, 14,4 Colocynthin (S. 269), 10,0 Extractivstoff, 4,2 Oel, 9,5 Gummi, 3,0 Pectin, 5,7 phosphorsaure Salze. Im Extract fand BRACONNOT ausser Harz, Colocynthin und Pectin noch 21 p. C. einer stickstoffhaltigen Substanz und essigsaures Kali.

Cucumis sativa. Die grünen Gurken enthalten nach JOHN über 95 p. C. Wasser, übrigens Zucker, Schleim, Eiweiss, Chlorophyll, Faser und Salze (darunter Ammoniaksalze).

Cytisus Laburnum. CHEVALLIER und LASSAIGNE fanden in den Samen dieser Pflanze ausser Pflanzenfaser, Eiweiss und Salzen, Cytisin (S. 260), grünen Farbstoff und blassgrünes Fett.

Daphne Mezereum. Die Seidelbastbeeren enthalten in ihrem fleischigen Theile kein scharfes Harz, die Kerne bestehn nach CELINSKY aus 57 scharfem (blasenziehendem) fettem Oel, 34 Kleber und Eiweiss, 2 Schleim 1 Stärke, Extractivstoff und Faser.

Datura Stramonium. BRANDES fand im Stechapfelsamen Chlorophyll, Fett, Oel, Wachs, Harz, Extractivstoff, Zucker, Gummi, Schleim, Kleber, Eiweiss, Faserstoff und Salze. [Das später darin entdeckte Daturin ist in äusserst geringer Menge darin enthalten, nach TROMMSDORFF, dem es jedoch nach GEIGERS Verfahren stets darzustellen gelang, nicht über $\frac{1}{10}$ p. C.; daher wird es oft übersehen. In einem Falle erhielt H. TROMMSDORFF aus dem Oele, welches man erhält, wenn der alkoholische, mit Kalk behandelte, filtrirte und wieder angesäuerte Auszug abgezogen wird, kleine spiessige Krystalle einer geschmacklosen, über 150° erst schmelzbaren, sublimirbaren, in Wasser gar nicht, in Alkohol schwer, in Aether und Oelen etwas besser, in Kreosot leicht löslichen Stoff von keiner Reaction auf Pflanzenfarben. Dieser Stoff — Stramonia genannt — löst sich nicht in verdünnten Säuren, aber in concentrirten Säuren, jedoch wie es scheint, nicht unverändert. Alkalien wirken nicht darauf. Die geistige Lösung wird von keinem der üblichern Reagentien gefällt.]

Delphinium Staphisagria. Die Stephanskörner enthalten nach BRANDES 3,7 Eiweiss, 3,2 Gummi, 2,4 Stärke, 20,5 fettes Oel, 5,1 Delphinin (S. 176) und 30,67 einer in Wasser unlöslichen, durch Bleiessig und Galläpfelinfusum fällbaren, stickstoffhaltigen Substanz, nebst Salzen, 5,8 Kali, Kalk- und Magnesiasalze, 10 Wasser.

Epidendron Vanilla. In der Vanille fand BUCHOLZ 20 Faser, 11 Gummi, 9 Stärke, 7 Extractabsatz, 7 Schleimzucker, 17 bittres Extract mit essigsaurem Kali, 9 eisengrünendes, aber Leim nicht fällendes, durch Gerbsäure fällbares Extract, 2 Weichharz, 11 fettes, unangenehm riechendes Oel, 1 Benzoësäure. Unter Benzoësäure versteht BUCHOLZ die in den Scha-

len liegenden Krystalle, welche aber vielmehr ein nadelförmig krystallisirendes Stearopten sind, s. Vanillenkampher S. 459.

Ervum lens. Die Linsen enthalten nach EINHOF 19 Schale und unlösliche Salze, 1 lösliches Eiweiss, 37 Kleber (Legumin?), 39 Stärke, 6 Gummi, 3 zuckerhaltiges Extract. FOURCROY und VAUQUELIN fanden in den Schalen Gerbstoff und ein dickes grünes Oel.

Ficus domestica. BLEY fand in den trocknen Feigen 16 Wasser, 15 Faser und Kerne, 62,5 Feigenzucker, 5 Gummi, 1 Fett, etwas Extractivstoff und einige Salze.

Fragaria vesca. Die Erdbeeren enthalten Aepfel- und Citronensäure, daneben einen noch nicht untersuchten, mit Wasser destillirbaren angenehmen Riechstoff.

Hibiscus Abelmoschus. BONASTRE fand in den Abelmoschuskörnern 52 Faser und Wasser, 36 Schleim, 5,6 Eiweiss, 6,4 Oel, Harz und Arom.

Hippophaë rhamnoides. WITTSTEIN hat in den Beeren des Sanddorns viel freie Aepfelsäure, etwa 2 p. C. fettes Oel, ein Weichharz, rothen harzigen Farbstoff gefunden.

Hordeum vulgare. Reife Gerste enthält nach EINHOF 11,2 Wasser, 18,8 Kleie, 70 Mehl. In dem Mehl sind 9,4 Wasser, 4,6 Gummi, 5,2 Zucker enthalten, das Uebrige ist Stärke und Pflanzenleim, welche sich hier sehr schwer trennen lassen. Ueber PROUST's Hordein vergl. S. 617. Ausser den genannten Bestandtheilen soll nach Manchen fertig gebildetes Fuselöl in der Gerste vorkommen, was aber unwahrscheinlich ist.

Humulus Lupulus. Das gelbe Pulver, welches die Schuppen des Hopfens überzieht, besteht nach IVES aus 46 p. C. unlöslichen Theilen, 10 wässerigem, 11 alkoholischem Extractivstoff, 5 Gerbstoff, 36 Harz und 12 Wachs. PAYEN, CHEVALLIER und PELLETAN fanden, dass 100 Th. Hopfenzapfen etwa 9 p. C. reines gelbes Mehl geben; dieses besteht aus 2,0 ätherischem Oel, 52,5 Harz, 8—12,5 Lupulin (S. 284), übrigens Spuren von Fett, Gummi und verschieden Salzen. Die Hopfenzapfen selbst enthalten im Wesentlichen dieselben Stoffe.

Hura crepitans. BONASTRE fand in diese sehr drastisch wirkenden Samen 39 Faser, 2 Wasser, 1 Gummi, 4,5 Stearin, 51 Oel (wahrscheinlich scharfes und Hurin, S. 211, enthaltendes), 2 Salze.

Hyoscyamus niger. BRANDES fand in den Bilsenkrautsamen (vor Entdeckung des Hyoscyamins) 26 fettes Oel, 26 Faser, 24 Wasser, 9,7 Salze, 4,5 Eiweiss, 1,5 Stärke, 2,4 Schleim, 1,2 Gummi, eine Spur von Zucker und 3,4 einer in Wasser löslichen, in Alkohol unlöslichen, durch Gerbsäure fällbaren Substanz.

Jatropha Curcas. SOUBEIRAN fand in den Samen ein fettes Oel, Gummi, Kleber, Zucker, Aepfelsäure, Salze und eine harzartige scharfe

Substanz. Das Oel ist auch etwas scharf, in Alkohol, selbst kochendem, kaum löslich.

Illicium anisatum. In den Kapseln des Sternanises fand Meissner 8 Wasser, 26 Faser, 29 Pectin (durch Kali ausgezogen), 11 Harz, 3 fettes und flüchtiges Oel, 3 Gerbstoff, 6 Gummi, 2 Extractivstoff, 7,5 gummigen Extractivstoff, 8,5 sauren äpfelsauren Kalk mit Extractivstoff, 0,2 Benzoësäure (?).

Juglans regia. Die grünen Wallnussschalen enthalten nach Braconnot Chlorophyll, Gerbstoff, Gerbstoffabsatz, Stärke, Faser, Citronensäure, Aepfelsäure und mehrere Salze.

Juniperus communis. Die unreifen Wachholderbeeren enthalten mehr ätherisches Oel, als die ganz reifen, welche dafür Harz und eine grössere Menge Zucker enthalten. Trommsdorff fand in den reifen 1 ätherisches Oel, 4 Wachs, 10 schmutziggrünes Harz, 34 Zucker, 7 Gummi, 35 Faser. Der Zucker ist leicht gährungsfähig, schwer krystallisirbar, weniger süss als Traubenzucker, mit Extractivstoff und essigsaurem Kali verunreinigt; er lässt sich nicht ganz entfärben. Nicollet erhielt durch Alkohol aus den Wachholderbeeren ein weiches, terpentinartiges Harz, ein krystallisirbares grünes, durch öfterer Krystallisation jedoch farblos werdendes, in Alkohol, Aether und Oelen lösliches Harz und ein grünliches, aromatisches, in Aether und kochendem Alkohol und Oelen lösliches Wachs. Henry fand in dem kryst. Harze 75 C, 5 H, 20 O, in dem Wachse 65,4 C, 7,3 H, 27,3 O.

Laurus nobilis. Bonastre fand in den Lorbeeren 3 Wasser, 9 Faser mit Eiweiss, 3 Schleim, 8 Gummi, 13 Stärke, 0,2 Zucker, 0,8 weiches Harz, 6,4 fettes Oel, 3,5 Stearin, 0,8 ätherisches Oel, 0,5 Laurin (S. 441). Unter den zuletzt genannten Stoffen hat keinesfalls eine gehörige Sonderung Statt gefunden.

Laurus Pichurim. In den Pichurimbohnen (Cotyledonen), fand Bonastre 6 Wasser, 20 Faser, 2 freie Säure und Salze, 0,8 Zucker, 1,2 Schleim, 11 Stärke, 12 Gummi, 8 Extractabsatz, 3 weiches Harz, 22 Stearin, 10 fettes Oel, 3 ätherisches Oel. Ueber letzteres s. S. 441.

Linum usitatissimum. Der Leinsamen enthält nach Leo Meyer im trocknen Zustande: 44,4 Schale und Schleim, 15,1 Schleim, 2,8 Eiweiss, 2,9 Kleber, 1,5 Stärke, 6,2 Gummi, 1,0 gerbsäureähnlichen Stoff, 0,5 harzigen Farbstoff, 2,5 weiches Harz, 0,2 Wachs und 11,3 fettes Oel.

Lithospermum officinale. Die Samen dieser Pflanze sollen nach Lehunt 43,7 kohlensauren Kalk, 16,5 Kieselerde und 39,8 Pflanzensubstanz mit phosphorsauren Kalk u. s. w. enthalten.

Lolium temulentum. Bley fand im Lolchsamen 20 Wasser, 11 Faser, 3 Eiweiss und Stärkegummi, 30 Stärke, 1 Kleber, 9 Gummi, 0,7 Zucker, 0,7 lösliches Eiweiss, 3,5 Weichharz, 7,5 Chlorophyll, 6,0 in Was-

ser und Alkohol löslichen Extractivstoff, 1,6 nur in Wasser löslichen Extractivstoff mit äpfelsaurem Kalk und Loliin (S. 252).

Mangifera indica. Die Mangofrüchte enthalten in einem an Zucker, Citronensäure und Gummi reichen Fleische Kerne, welche nach Avequin enthalten: 5,9 Faser, 28,6 Wasser, 36,9 Stärke, 10 Gallussäure, 9,5 Gerbstoff und Farbstoff, 2,9 Gummi, 2,3 Stearinsäure (?), 1,7 Fett und 6,2 Harz. Man kann daraus sehr leicht Gallussäure gewinnen.

Melia semperoirens. Record-Madianna fand in der Frucht dieses Baumes 55,5 Wasser, 25,5 Faser, 5,5 Gummi, 3,9 Stärke, 1,4 Oel, 3,3 Sarcocollin (S. 296), 2,8 Chlorophyll, 0,7 Harz.

Menispermum Cocculus. Boullay hatte in den Kokkelskörnern fettes Oel (nach Wittstock 11,2 p. C.), gelben Farbstoff, Pikrotoxin (nach Wittstock 0,3 p. C.), Eiweiss, Faser, Salze und eine eigenthümliche Säure (S. 120), deren Existenz aber spätere Beobachter leugnen, aufgefunden. Nach Pelletier und Couerbe enthält der Kern Pikrotoxin (S. 233), Harz, Gummi, Schleim, Stärke, Wachs, fette Säuren, Aepfelsäure, Chlorkalium, Salpeter und Faser; die Schalen aber ausser den genannten Bestandtheilen (*excl.* Pikrotoxin) mehrere andere Salze, Chlorophyll, Unterpikrotoxinsäure (S. 234), Menispermin und Paramenispermin (S. 183).

Momordica elaterium. Braconnot fand in dem Safte der Essiggurken viel Salpeter, andere Kali- und Kalksalze, Eiweiss, einen eignen Bitterstoff und einen durch Gerbsäure fällbaren Stoff. Das sogenannte *Elaterium*, d. h. der eingekochte Saft, enthält nach Paris Elaterin (S. 255), Chlorophyll, Stärke, rein bittres Extract, Eiweiss und Faser. Das *Elaterium album* (S. 255) enthält nach Hennel 44 Elaterin, 27 Faser, 6 Stärke, 17 Harz und Chlorophyll.

Myristica moschata. Bonastre fand in der Muskatnuss 54 Faser, 31,6 Muskatbutter, 6 ätherisches Oel, 2,4 Stärke, 1,2 Gummi, 0,8 freie Säure.

Myrtus Pimenta. Die Schalen des Piments bestehen nach Bonastre aus 50,0 Faser, 3,5 Wasser, 2,8 Asche, 11,0 gerbstoffhaltigem Extract, 3,0 Gummi, 4,0 Pectin, 3,0 zuckerstoffhaltigem Extract, 6,0 Aepfelsäure und Gallussäure, 1,2 harzartigem Stoff, 0,9 butterartigem Oel, 8,0 grünem Weichharz, 11,0 äther. Oel. Dagegen fand er in den Kernen nur 16 Faser, 3 Wasser, 1,9 Asche, 39,8 gerbstoffhaltiges Extract, 7,2 Gummi, 8,8 Pectin, 8,0 zuckerhaltiges Extract, 1,6 Aepfelsäure und Gallussäure, 3,2 harzartigen Stoff, 1,2 butterartiges Oel, 2,5 Weichharz und 5,0 ätherisches Oel.

Oryza sativa. Nach Braconnot enthält der Reis 83 — 85 p. C. Stärke, 3,6 Kleber, 5 — 7 Wasser, 4,8 Faser, übrigens Gummi, etwas Schleimzucker, Oel, phosphorsauren Kalk und andere Salze.

Phaseolus communis. Die Bohnen enthalten nach ziemlich übereinstimmenden Untersuchungen von Einhof und Braconnot 36 — 42 p. C.

Stärke, 18 — 20 unreinen Pflanzenleim (Legumin), übrigens Eiweiss, stärkeartige Faser, etwas bittern Extractivstoff, Gummi, wenig Zucker und Salze.

Phellandrium aquaticum. Diese Samen enthalten nach Untersuchungen von Herz und Berthold 72 — 81 p. C. Faser, etwas über 3 p. C. Gummi, 0,5 — 1,5 ätherisches Oel, 5 Harz, 5 fettes Oel, 4 — 8 Extractivstoff.

Phoenix dactylifera. Die Datteln enthalten nach Bonastre Rohrzucker, Schleimzucker, Schleim, Gummi, Eiweiss und Faser.

Piper Cubeba. Die bisherigen Untersuchungen über Cubeben lassen wegen der Unbestimmtheit über den wirksamen Stoff (Cubebin S. 258) viel zu wünschen übrig. Monheim fand zuletzt 65 Faser, 1 Kochsalz, 6 Extractivstoff, 3,5 ätherisches Oel, 3,0 wachsartiges Harz, 1,5 Weichharz, 4,5 Cubebin; die letztern drei Bestandtheile sind offenbar Gemenge. — [Kürzlich haben Capitaine und Soubeiran ein anderes Cubebin beschrieben, welches sie aus dem Rückstande von Bereitung des ätherischen Cubebenöls durch Alkohol auszogen und aus dem alkoholischen Extracte nach der von Pouyet für Piperin angegebenen Methode (S. 257) isolirten. Dasselbe bildet weisse, geruch- und geschmacklose Nadeln, verliert bei 200° kein Wasser, ist nicht flüchtig, kaum in Wasser, wenig in kaltem, leicht in kochendem Alkohol, Aether, Essigsäure und Oelen löslich; von Schwefelsäure wird es stark geröthet. Es enthält keinen Stickstoff und besteht aus 67,9 C, 5,6 H, 26,5 O.]

Piper longum und *nigrum* haben dieselbe Zusammensetzung; sie enthalten nämlich ätherisches und fettes Oel oder Weichharz, Piperin, Extractivstoff, Gummi, Farbstoff, Stärke, Schleim und Salze. Die Schärfe des Pfeffers hängt sowohl vom Weichharze, als vom Oele ab, welche in Gesellschaft der andern Bestandtheile ziemlich reichlich mit in den wässerigen Auszug übergehen.

Pisum sativum. Die grünen Schoten sind nach Einhof wesentlich wie indifferente Blätter zusammengesetzt, sie enthalten etwas Zucker und Stärke. Reife Erbsensamen enthalten 32,5 Stärke, 14,6 Pflanzenleim, 1,7 Eiweiss, 6,4 Gummi, 2,1 Zucker und Extractivstoff, 22 stärkeartige Faser, 14 Wasser. Braconnot fand 42,6 Stärke, 18,4 Pflanzenleim, 8 stickstoffhaltige, gummiartige Substanz, 2 Schleimzucker, 4 Pectin, 1,2 Chlorophyll, 1,1 Faser, 8,3 Schalen und Kalksalze. Die Schalen enthalten Gerbstoff.

Polygonum Fagopyrum. Zennech fand im trocknen Buchweizen 27 Faser, 52,3 Stärke, 10,5 Kleber, übrigens Extractivstoff, Eiweiss, Harz, Zucker, Schleim und Gummi.

Prunus. Die Steinfrüchte der Prunusarten haben ein Fleisch, in dessen Zusammensetzung ausser 80 — 90 p. C. Wasser, namentlich Zucker (zuweilen gegen 20 p. C.), Pectin, Gummi, Faser, Eiweiss, Chlorophyll, freie Aepfelsäure (in den Aprikosen nach Bley Citronensäure), etwas Oel und

Kalksalze eingehen. Die Epidermis besteht namentlich aus Faser, Schleim, Gummi, Harz, Extractivstoff und Gerbsäure; die harte Schale der Kerne besteht grösstentheils aus Faserstoff und Gummi, die Mandeln selbst aber aus fettem Oel, Zucker, Gummi und Eiweiss.

Punica granatum. Die Granatäpfelschalen enthalten nach Reuss 10 Gerbsäureabsatz, 28 Gerbsäure, 34 Gummi, 22 Extractivstoff, 1 Harz.

Pyrus Die Birnen und Aepfel haben ein Fleisch, dessen Zusammensetzung nach Berard mit der oben angegebenen der Pflaumen sehr übereinkommt, nur dass weniger Wasser und mehr Faser vorhanden zu sein pflegt; Gerbsäure ist stets vorhanden. Die steinigen Concretionen der Birnen bestehen nach Payen nur aus der von ihm *Sclerogène* genannten Substanz (S. 618).

Quercus robur. Die Eicheln enthalten nach Brandes 20,3 Stärke, 18 Kleber, 2,9 Gerbstoff, 7 Faser, 51,8 Extractivstoff und Wasser.

Rhamnus cathartica. Ausser dem Saftgrün (S. 339) enthalten die Kreuzdornbeeren nach Vogel Gummi, Zucker und eine stickstoffhaltige Substanz.

Ribes. Die Stachelbeeren und Johannisbeeren enthalten dieselben Bestandtheile, wie die Kirschen u. s. w., aber besonders viel Pectin und mehr freie Säure, worunter auch allemal Citronensäure; jedoch in verschiedener Menge.

Ricinus communis. Der Ricinussamen enthält nach Geiger 24 Schale und darin 20 Faser, 2 Gummi, 2 Harz und Extractivstoff; und 69 Kerne und darin 46,2 Oel, 20 Stärke und Faser, 2,4 Gummi, 0,5 Eiweiss.

Rosa canina. Biltz fand in den Hagebutten 14 Faser, 4,6 Epidermis, 12,9 Wasser, 30 Schleimzucker, 25 Gummi, 7,8 Aepfelsäure, 2,9 Citronensäure, 0,3 Gerbstoff, 1,9 Harz, geringe Mengen Wachs und Oel.

Rubus idaeus. Die Himbeeren enthalten nach Bley ein eignes ätherisches Oel, einen rothen Farbstoff, Pectin, Zucker, Faserstoff, Citronensäure, Aepfelsäure und Salze.

Sambucus nigra. Scheele fand in den Hollunderbeeren Zucker, Gummi, Aepfelsäure und einen rothen Beerenfarbstoff.

Secale cereale. Einhof fand im Roggen 24,2 Kleie, 10,2 Wasser, 65,6 Mehl; das Mehl besteht aus 61 Stärke, 9,5 Kleber, 3,3 Eiweiss, 3,3 Zucker, 11,1 Gummi, 6,4 Faser.

Sinapis. Was man über den weissen und schwarzen Senfsamen weiss, ist bereits S. 499 ff. angeführt worden.

Solanum lycopersicum. Foderé und Hecht fanden in den Liebesäpfeln eine scheinbar eigenthümliche Säure, Solanin (?), ein flüchtiges Oel, harzreiches bittres Extract, Eiweiss, Schleimzucker und Salze.

Strychnos nux vomica und *St. Ignatii* bestehen nach Pelletier und Caventou aus grünem Fett, Wachs, gelbem Farbstoff, Gummi, Schleim, Stärke, milchs. Strychnin und Faser.

Syringa communis. Petroz und Robinet fanden in den Früchten des Lilacs Harz, Zucker, Bitterstoff (Syringabitter S. 288), eisengrünfällende Substanz, Pectin, Aepfelsäure, Salpeter und einige andere Salze.

Tamarindus indica. Nach Vauquelin enthält die *Pulpa tamarindorum* 36,5 Wasser, 31,2 Faser, 12,5 Zucker, 6,2 Pectin, 4,7 Gummi, 9,4 Citronensäure, 1,5 Weinsäure, 0,4 Aepfelsäure, 3,2 Weinstein.

Theobroma cacao. Lampadius fand in den Kernen der Cacaobohnen nur 1 p. C. Faser, 5,3 Wasser, 53,1 Oel, 16,7 Eiweiss, 11 Stärke, 7,7 Gummi, 2,0 Cacaoroth.

Triticum. Wir haben Analysen sehr verschiedener Weizensorten von Vauquelin, Fuss, Zenneck und Vogel. Sie enthalten 56 — 62 p. C. Stärkmehl, 10 — 15 p. C. Kleber, übrigens Eiweiss, Gummi, Zucker, Faser und Salze. Durch das Keimen nimmt nach Saussure Stärke und Kleber ab, aber Zucker und Gummi zu.

Vaccinium. Die Beeren der verschiedenen Vacciniumarten haben eine den Johannisbeeren analoge Zusammensetzung.

Veratrum Sabadilla. Meissner fand im Sabadillsamen: 6,4 Wasser, 20,6 Faser, 24,1 Extractabsatz, 24,2 fettes Oel (mit Sabadillsäure S. 111), 0,4 Fett, 0,1 Wachs, 9,9 Harz, 0,6 Veratrin (über dieses und das Sabadillin s. S. 172 ff.), 6 bittres Extract, 0,6 süsses Extract, 4,8 Gummi, 2,2 Schleim, stickstoffige Substanz und Salze. [Merk hat kürzlich im Sabadillsamen noch eine neue Säure entdeckt, die er Veratrumsäure nennt. Sie ist an Kalk gebunden in der Mutterlauge von Darstellung des Veratrins nach Couerbe enthalten. Man übersättigt diese mit Schwefelsäure, lässt die Veratrumsäure krystallisiren, entfärbt sie durch Thierkohle und krystallisirt sie um. Sie bildet farblose Nadeln, reagirt sauer, verwittert in der Wärme, schmilzt und ist sublimirbar; sie löst sich gut in heissem Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Ihre Salze sind krystallisirbar, nicht zerfliesslich, in Wasser und Weingeist löslich. Von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure wird die Veratrumsäure gelb gefärbt. Sie besteht nach Schrötter aus 59,9 C, 5,5 H, 34,6 O = $C_{18}H_{18}O_7$ + Aq; das Wasseratom wird bei Verbindung mit Silberoxyd abgegeben.]

Vicia Faba. Einhof fand in der Saubohne 15,6 Wasser, 15,9 Faser, 10,0 Schalen (welche viel Gerbsäure enthalten), 34,2 Stärke, 10,9 Kleber, 0,8 Eiweiss, 3,5 zuckerähnliches Extract, 4,6 Gummi, 1,0 phosphorsaure Salze.

Vitis vinifera. Der Traubensaft enthält ausser Zucker, Gummi und Eiweiss nur Weinsäure und weinsaure Salze.

Zea Mais. Nach Gorham und Bizio enthält der Mais 77 — 81 Stärke, 3 Zein (S. 633), 2,5 Eiweiss, 0,9 — 1,5 Zucker, 0,8 — 1,1 Extractivstoff, 2 Gummi, 3 — 8,7 Faser und verschiedene Salze.

Capitel IX. Kryptogemen.

Polypodium vulgare. Ausser dem Polypodit (S. 301) enthält die Engelsüsswurzel nach Desrosnes noch Mannit, Schleimzucker, Stärke, Eiweiss, Aepfelsäure und Salze.

Equisetum fluviatile enthält nach Braconnot 81 Wasser, 5 Faser, 4 Kieselerde, 2 Pectin, 0,8 Zucker, 0,68 Fett und Chlorophyll, 1 Extractivstoff und eine Menge Salze, unter denen equisetsaurer Kalk (S. 44).

Lycopodium complanatum besteht nach John aus 64 Faser und Mark, 25 Extractivstoff mit Salzen, besonders essigsaurer Thonerde, 5 Chlorophyll, 6 Salzen.

Ein eigentliches Laubmoos ist noch nicht analysirt.

Die Flechten sind im Allgemeinen durch ihren Gehalt an Farbstoff, Bitterstoff, Gummi und Stärkmehl ausgezeichnet. Ueber die Flechtenfarbstoffe sehe man S. 358, über Flechtenbitterstoffe S. 276, über die Stärke der Flechten S. 592. Nach Braconnot enthalten viele Flechten oxalsauren Kalk, in mehrern findet sich Flechtensäure (S. 46). Speciell sind nur folgende untersucht:

Cetraria islandica besteht nach Berzelius aus 36,6 stärkeartiger Faser, 44,6 Moosstärke, 7,0 extractivem Farbstoff, 3,7 Gummi, 3,6 Schleimzucker, 3,0 Cetrarin (S. 276), 1,6 Chlorophyll, 1,9 Weinsäure und phosphorsauren Salzen.

Parmelia parietina enthält nach Herberger 46 Faser, 17 Extractivstoff und Absatz, 9 Gummi und Stärke, 3,5 Weichharz, 3,5 Chlorophyll, 5,2 Gliadin (?), 2,5 Bitterstoff, 0,5 rothen, 3,5 gelben Farbstoff (S. 353), 1 Wachs, 0,5 Fett, Spuren flüchtigen Oels und 5 Wasser.

Die Algen zeichnen sich im Allgemeinen durch ihren grossen Gehalt an schleimiger und gallertartiger Substanz aus, so wie dadurch, dass sie meistentheils viel Natronsalze und kleine Mengen Jod enthalten — daher auch die Asche derselben, *Fucus* oder *Kelp*, jodhaltig ist. [Nur von dem *Sphaerococcus crispus* (*Carageheen*) haben wir eine genügende Untersuchung durch Herberger. Derselbe fand darin 79 Caragin, 9,5 Schleim (S. 569), 8,7 in Alkalien und Essigsäure lösliche Faser, 0,7 Harz, 1,3 Chlornatrium, 0,7 Chlormagnesium. Neuerdings sind von Grosse und Andern kleine Mengen Jod und Brom nachgewiesen worden. Der von Berzelius Caragin genannte Stoff ist der Moosstärke ähnlich; er quillt in kaltem Wasser auf, löst sich in heissem und gelatinirt beim Erkalten, durch Thierkohle lässt er sich entfärben, ist geruch- und geschmacklos, enthält Stickstoff. Von Alkohol wird er undurchsichtig, in Aether quillt er auf, löst sich aber auch nicht. Säuren lösen ihn auf und verändern ihn, mit Ausnahme der Salzsäure, so, dass er nicht mehr durch Alkohol gefällt wird. Die Lösung des Cara-

gins wird von Bleiessig weiss, von Eisenchlorid hellgelb gefällt, von salpetersaurem Quecksilberoxydul geröthet, von andern Reagentien nicht verändert.]

Die Pilze bestehen grösstentheils aus Fungin (S. 621), stickstoffhaltigem Extractivstoff (Osmazom), Schwammzucker (S. 289), Fett oder Oel, irgend einer Säure (Boletsäure S. 115, Pilzsäure ebend.), zuweilen auch Gummi und Schleim. Ueber das Amanitin des Fliegenpilzes s. S. 251. Quantitativ sind nur folgende untersucht:

Helvella Mitra (Morchel), enthält nach Schrader 39,6 Fungin, 10,4 Wasser, 29,4 Osmazom, 5,4 Schleim, 1,2 Eiweiss, 2,0 Zucker, 4,0 Oel, 8,0 phosphors. Kali und schwamms. Ammoniak.

Lycoperdon truncatum (*Peziza nigra*) gab Braconnot in 40 Th. 37,6 Wasser, 1,8 Schleim, 0,3 Gummi, 0,8 Schwammsäure, 0,04 Zucker, 0,04 Osmazom, 0,04 Fett.

Boletus juglandis enthält nach Braconnot 88,8 Wasser, 7,6 Fungin, 0,6 Eiweiss, 2,4 stickstoffiges Extract, 0,04 Zucker, 0,1 Fett, 0,09 Oel, 0,5 schwamms. Kali und phosphors. Kalk.

Boletus laricis — durch sein Harz (S. 552) ausgezeichnet — enthält nach Bley 11 Wasser, 15 Fungin, 36,5 Harz, 2 Extractivstoff, 3,3 gummiges Extract mit Salzen, 15,5 Eiweiss und künstl. Gummi, 0,2 Wachs (Pseudowachs S. 416), Boletsäure, Schwammsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Kali und Kalk.

Polyporus suaveolens enthält nach Schlesinger 62,5 Wasser, 18,7 Fungin, 3,9 Lichenin (?), 6,1 Gummi, 1,4 Harz, 3,2 gummiges Extract, 1,6 Fett.

Aehnlich verhalten sich im Allgemeinen die verschiedenen Schmarotzerpilze; im *Mucor septicus* fand Wittstein Osmazom, Fett, Fungin, Kalksalze, eine eigenthümlich scheinende, geruch- und geschmacklose, vorzüglich krystallinische Substanz, keinen Schwammzucker. Der Brand des Weizens enthält nach Graeger, Fourcroy und Vauquelin viel Fett und etwas modificirtes Fungin. Im Brande des Maises fand Dulong Fungin, Osmazom, Fett, Wachs, Farbstoff, Salze und eine zum Theil freie organische Säure. Das Mutterkorn (*Secale cornutum*) enthält nach Wiggers 46 Fungin, 35 Oel, 7,8 Osmazom, 2,3 gummigen Extractivstoff und rothen Farbstoff, 1,05 krystallisirbares Stearin, 0,8 Cerin, 1,5 Zucker (S. 289), 1,5 Eiweiss, 1,2 Ergotin (S. 252), 5,0 phosphorsaure Salze und Kieselerde. Das Fungin des Mutterkorns ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, grauroth, pulvrig, geruch- und geschmacklos, unter Brodgeruch verbrennlich; löst sich in Kali mit rother Farbe, wird durch Ammoniak roth, durch Salzsäure gallertartig.

Tremella Nostoch enthält nach Braconnot 93 Wasser und 7 Schleim mit kleinen Mengen von Fett und Salzen; der Schleim hat einen Sperma-Geruch.

Die Zahl der in dieser Abtheilung mitgetheilten Pflanzenanalysen sich leicht stark vermehren lassen, doch liegt Vollständigkeit in dieser sicht ganz ausser der Bestimmung einer Uebersicht, welche nur Bei und unter diesen gerade die interessantesten und wichtigsten geben soll. den einzelnen officinellen Pflanzen haben wir unterlassen, die einzelnen parate und die in sie eingehenden Bestandtheile speciell anzuführen, da theils das letztere von selbst ergiebt, theils ohnehin nicht in der Absicht eine Pharmacie zu schreiben; daher konnte denn auch nicht auf die fälschungen der Droguen u. s. w. eingegangen werden. Diese Dinge wü Gegenstände eines für sich schon hinreichend umfänglichen Werkes aber immer nur Anwendungen der in der ersten Abtheilung — der wich sten — dieses Buches mitgetheilten Erfahrungen über die Eigenschaften Pflanzenstoffe.

Register.

Ueber die Benutzung dieses Registers gilt Folgendes: Wo die Namen verschiedener Sprachen nur durch die Endungen verschieden, oder wo sie nur bei gewöhnlicher Sprachkenntniss verständliche Uebersetzungen des deutschen Ausdrucks sind, da findet sich nur das deutsche Wort, da das Register kein Lexicon sein soll. Französische und englische Namen sind nur dann gegeben, wo sie sich nicht aus dem deutschen oder doch dem lateinischen Ausdrucke von selbst ableiten lassen, englische endlich nur dann, wenn sie von allen drei andern Sprachen nicht abgeleitet werden können. Die in den acht letzten Capiteln aufgeführten Pflanzentheile sind, was den schon nach der Alphabetfolge geordneten botanischen Namen anlangt, nicht im Register aufgenommen, nur einige officinelle Namen. Endlich kommen im Register einige Synonyme aus Liebig's neuestem Werke vor, welche sich im Texte des Buches nicht finden, aber die Stelle, wo sie hingehören, ist angedeutet.

Abelmoschuskörner 808.
Abietin 531.
Absynthiin 283.
Acetal 697.
Aceton 22. 584. 761.
Acetum 23.
— *concentr.* 25.
— *destill.* 25.
— *glaciale* 25.
— *plumbi* 28.
Aceta medicata 24.
Acetyl 23. 695. 699.
Acetylbromid 700.
Acetylchlorid 699.
Acetylige Säure 698.
Acetyljodid 700.
Acetyloxyd 697.
Acetyloxydhydrat 696.
Acetylplatin 700.
Acetylsäure 23. 699.
Acetylsuperbromid 692. 700.
Acide abiétique 523.
— *amilique* 129.
— *arsénicovinique* 668.
— *cachouique* 82.
— *carbazotique* 130.
— *carbovinique* 668.
— *cévadique* 111.
— *citricique, citribique* 51.
— *élaïodique* 109.
— *esculique* 222.
— *hypophosphomesitylique* 763.
— *indigotique* 129.
— *kalisaccharique* 121.
— *malique* 44.
— *nancéique* 24.
— *oxalhydrique* 62.
— *paramalique* 46.
— *phosphomesitylique* 763.
— *phosphovinique* 667.
Acide picrique 130.
— *ptélique* 764.
— *racemovinique* 670.
— *sulfindylique* 377.
— *sulfo-indigotique* 377.
— *sulfocarbovinique* 670.
— *sulfomésitylique* 762
— *sulfopurpurique* 376.
— *sulfosinapisique* 498.
— *sulfovinique* 665.
— *tartralique* 54.
— *tartrélique* 54.
— *tartrovinique* 669.
— *verdeux* 116.
— *verdique* 116.
Acides pyrogénés 11.
Acidum aceticum 20.
— *apocrenicum* 92.
— *asparigínicum s. asparticum* 94.
— *catechucicum* 82.

Acidum cinchotannicum 84.
— *coccotannicum* 85.
— *crenicum* 91.
— *formicum* 14.
— *fungicum* 115.
— *hyponitromeconicum* 132.
— *kinicum* 69.
— *lacticum* 24.
— *malicum* 41.
— *mechloicum* 115.
— *melliticum* 14.
— *mimotannicum* 81.
— *mucicum* 65.
— *nitranilicum* 129.
— *nitrohaematicum* 132
— *nitromeconicum* 132.
— *nitropicricum* 130.
— *oleicum* 100.
— *oleoricinicum* 108.
— *paramucicum* 65.
— *parapyrocitricum* 51
— *parätartaricum* 56.
— *puteanicum* 92.
— *pyrocitricum* 51.
— *pyrogallicum* 79.
— *pyrokinicum* 71.
— *pyrolacticum* 30.
— *pyroligneosum* 23. 751
— *pyromeconicum* 69.
— *pyromucicum* 66.
— *pyrotartaricum* 60.
— *pyruvicum* 60.
— *racemicum* 56.
— *saccharicum* 62.
— *scytodephicum* 71.
— *sebacicum* 32.
— *smilasphicum* 120.
— *sorbicum* 41.
— *stearoricinicum* 108.
— *subericum* 30.
— *succinicum* 17. 19.
— *tannicum* 71.
— *tartaricum* 53. 56.
— *vegetosulphuricum* 620.
Acidum viridicum 116.
— *viridosum* 116.
— *xanthicum* 670.
Aconitin 187.
Aconitsäure 44. 45.
Acrolein 746.
Adipinsäure 107.
Adragantine 568.
Aepfelsäure 41. 134.
Aerugo 27.
Aesculin 205. 230.
Aesculinsäure 222.
Aethal 97. 405.
Aether 659. 718. Verbindungen 665 ff. Theorie 5. 705.
Aether, Verbindungen mit Säuren, saure 665.
Aether, Verbindungen mit Säuren, neutrale 672 ff.
Aetherarseniksäure 668.
Aetherearboamid 669.
Aetherchlorplatinsäure 701.
Aetherin 658. 687. 688 689
Aetherinplatin 700.
Aetherinschwefelsäure 690.
Aetherkali 680.
Aetherkamphersäure 670.
Aetherkohlensaure 670.
Aethernatron 681.
Aetherol 688.
—, ätherschwefelsaures, 687.
Aetheron 689.
Aetheroxalsäure 668.
Aetheroxamid 673.
Aetherplatinsalze 700.
Aetherrhodiumchloridnatrium 702.
Aethersäuren 698.
Aetherschwefelkohlenstoffsäure 670.
Aetherschwefelsäure 665.
Aethertraubensäure 670.
Aetherunterschwefelsäure 693.
Aether pyroaceticus 7
— *sulphuricus* 71
Aethionsäure 693.
Aethyl 682.
Aethyloxyd s. Aethe
Aethylverbindungen Chlor u. s. w. 682
Aethylsuperoxyd – Unterschwefelsäure 693.
Aetzbeizen 396.
Ahornsäure 118.
Ahornsaft 775.
Ahornzucker 601.
Alantin 458. 591.
Alantöl 458.
Alantwurzel 790.
Alcohol aceti 25.
Alcornoco cort. 797.
Aldehyd 696.
Aldehydammoniak 697.
Aldehyden s. v. a. Acety
Aldehydharz 698.
Aldehydsäure 698.
Aliamin 261.
Alixiakampher 459.
Alizarin 339. 340.
Alkannaroth, Alkanni 348.
Alkargen 765.
Alkarsin 765.
Alkohol 652. 657; Theorie s. Aether.
Aloë 321. 324.
Aloëbitter, Aloïn 321.
Aloëpurpur, —säure 323
Alouchiharz 540.
Alouchikampher 541.
Althäin 94. 205.
Althäschleim 570. 576.
Althionsäure 689.
Amanitin 251.
Amber 522.
Ameisenäther 675.
Ameisensäure 14. 134.

Amide 4. 635.
Amidin 579.
Amidin soluble et tégumentaire 583.
Amidon 579.
Amidone 583.
Amilin 710.
Amilinschwefelsäure 711.
Amilyl 710.
Ammoniakgummi 776.
Ammoniakweinstein 58.
Ammonium aceticum 26.
Ampelin 742.
Ampelinsäure 742.
Amygdalin 93. 478. 621.
Amygdalinsäure 93.
Amyloid 619.
Amylonin 588.
Amylonsäure 14.
Amylum 579.
Anchusasäure 348.
Anemonenkampher 460.
Anemonensäure 118.
Anemonin 360.
Anemoninsäure 461.
Angelicabalsam 557.
Angelicin 285.
Anime 539.
Animeöl 444.
Anisöl 449.
Angusturae cort. 794.
— — *falc.* 797.
Anotta 348.
Anthiar 776.
Anthokyan 390.
Antholeucin 392.
Anthoxanthin 391.
Antiaris 250.
Apfelkernöl 411.
Apfelsinenöl 439.
Apothema 77. 89. 305.
Apyrin 205.
Aqua amygdalarum amar. 493. 496.
Aqua cerat. nigr. 493. 496.
— *goulardi* 28.
Aqua laurocerasi 493. 496.
— *plumbica s. saturnina* 28.
Arabin 595.
Archil 359.
Aracaroth 354.
Aricin 148.
Arnicin 261. 558.
Arome 455.
Arrow-root 613. 579.
Arthanitin 254.
Asa dulcis 517.
— *foetida* 777.
Asarin 261. 458.
Asarit 456.
Asbolin 768.
Asklepin 262.
Asparagin 94.
Asparaginsäure 94.
Asparamid 96.
Asphalt 723.
Asphaltène 723.
Atomzahlen der Elemente 3.
Atropasäure 118.
Atropin 188.
Aurantiin 237.
Aurikelkampher 459.
Aurin 354.
Avignonkörner 355.
Aviviren 395.
Azadirin 206.
Azobenzoid 492.
Azobenzoyl 491.
Azoleinsäure 106.

Baldrianäther 677.
Baldrianöl 464.
Baldriansäure 34.
Baldrianwurzel 791.
Ballotin 285.
Balsame 511.
Balsamum canadense 532.
— — *copaivae* 533.
— — *gileadense* 536.
— — *judaicum* 536.
Balsamum de Mecca 536.
— — *peruvianum* 511.
— — *sulphuris* 421.
— — *tolutanum* 514.
Barbatimao cort. 798.
Baregin 634.
Barytin 176.
Basilicumöl und —kampher 450.
Bassoragummi 568. 575.
Bassorin 568.
Bataten 793.
Baumwollensamenöl 408.
Bdellium, indisches 576.
— — **ächtes** 777.
Bebeerin 296.
Beerenweine 714.
Behenöl 411.
Beifussöl 453.
Beizen 394.
Benzamid 485. 487. 635.
Benzhydramid 491.
Benzidschwefelsäure 746.
Benzil-Liebig's = Benzoyl Laurent's 489.
Benzilsäure Liebig's 490.
Benzimid 489. 491. 636.
Benzin 38. 744.
Benzoë 517.
Benzoëäther 676.
Benzoës flores 39. 517.
Benzoësäure 36. 134. 484.
Benzoëschwefelsäure 38. 128.
Benzoëunterschwefelsäure 128.
Benzoin 489.
Benzoinamid 470.
Benzol Liebig's = Benzoin.
Benzon 38. 744.
Benzoyl 38. 484. 489.
Benzoylazotid 491.
Benzoylsäure 36.
Benzoyltheorie 5.
Benzoylwasserstoff 484.

Benzoylwasserstoff, ameisensaurer 488.
Benzoylwasserstoff, benzoësaurer 486. 487.
Berberin, Berberitzengelb 334.
Bergamottöl und Stearopten 439.
Bergtalg 723.
Bergtheer 723.
Bernstein 523.
Bernsteinbitumen 525.
Bernsteinkampher 525. 748.
Bernsteinöl 525. 748.
Bernsteinsäure 17. 134.
Bertramwurzel 758.
Betulin 538.
Beurre de cacao 412.
— *de coco* 412.
— *de galam* 412.
Bezettes 359.
Bibenzamid 636.
Bicarburet of hydrogen 748.
Bicoloria, *bicoloric acid* 230.
Bielaylplatinchlorür 701.
Bienenwachs 417.
Bier 715.
Bieressig 719.
Bilsenkrautöl 408.
Binitronaphthalid 738.
Birkenkampher 538.
Birkenöl 445.
Birkensaft 775.
Bisuccinamid 637.
Bitter, Welterſches 130.
Bittermandelöl 477. 488.
— — ameisensaures 488.
Bittermandelöl, benzoësaures 487.
Bittermandelölkamphorid 489.
Bittermandelölschwefelsäure 487.
Bitterstoffe 264.
Blätter, Farben der 383.
Blanquinin 206.
Blattgelb 385.
Blattgrün 384.
Blattroth 386.
Blauholz 794.
Blauholzroth 356.
Blausäure 483.
Blauschillerstoff der Belladonna 230.
Bleu d' application 382.
Blüthenfarben 387.
Blumenharz 390. 392.
Bockshornsamenschleim 569. 576.
Bohnenstoff 263.
Bois de sable 354.
Bois jaune 346.
Boletsäure 114.
Boraxweinstein 58.
Brai gras 528.
— *sec* 527.
Brandextract 751.
Brandharz 726.
Brandöl 726.
Branntwein 716.
Brassat-vert 368.
Brasiletholz 358.
Brasilienholz 357.
Brasilin 357.
Breaharz 540.
Brein 540.
Brechweinstein 59.
Brenzäpfelsäuren 42. 44.
Brenzchinasäure 81.
Brenzgallussäure 73. 77. 79. 135.
Brenzkomensäure 68.
Brenzmekonsäure 67. 69.
Brenzmilchsäure 30.
Brenzöle 726.
Brenzsäuren, Theorie 6. 11.
Brenzschleimsäure 66.
Brenztraubensäure 60.
Brenzweinsäure 60.
Brodbäckerei 726.
Bromacetyl 700.
Bromäther 602. 703.
Bromätherid 700. 704.
Bromätherin 692.
Bromäthyl 683.
Brömal 704.
Bromaldehyden 700.
Brombenzid 745.
Brombenzoësäure 38. 127. 129.
Brombenzoyl 486.
Bromelayl 692.
Bromformyl 704.
Bromkohlenwasserstoff 692.
Bromnaphthalin 738.
Bromoform 704.
Bromosamid 637.
Bromsalicyl s. Bromspiroyl.
Bromspiroyl 474.
Bromwasserstoffäther 683.
Brucin 170.
Brunnensäure 92.
Bryonin 259.
Buchdruckerfirniss 423.
Bucheckernöl 411.
Buenin 285.
Bukkoöl 457.
Buxin 206.

Cabagiin 212.
Cacaobohnen 813.
Cacaobutter 413.
Cacaoroth 354.
Cadet's Flüssigkeit 764.
Caffein 245.
Cahincasäure 113.
Cajeputöl 442.
Caincae rad. 788.
Calami rad. 785.
Calendulin 573.
Calisaurholz 351.
Calmusöl 443.

Campechaholz 356.
Camphen 435.
Candiszucker 600.
Canellin 295.
Caniramin 170.
Caoutchin 750.
Caoutchinschwefels. 750.
Caoutchouc 562. 781.
— — fossiler 723.
Caoutchoucin 749.
Caoutchoucöl 749.
Caphopikrit 327.
Capsicin 206. 258. 558.
Caragaheen 814.
Caragin 814.
Caramel 603.
Carapaöl 412.
Carapin 207.
Cardamomen 803.
Cardamomöl 442.
Cardobenedictenbitter 285
Carmin de garance 346.
Carotin 349.
Carragaheenschleim 569. 576.
Carthamin 350.
Carthaminsäure 350.
Caryophyllatae rad. 789.
Caryophylli aromatici 803.
Caryophyllin 464.
Cascarille 796.
Cascarillin 285.
Cascarillöl 469.
Caseum végetal 627.
Cassiin 287.
Castin 207.
Castor oil 409.
Catechu 86.
Catechusäure 82.
Catechugerbstoff 81.
Cathartin 260.
Cedrätöl 437.
Cedriröl 732.
Cellulose 618.
Centaurite 285.
Cera de palma 417.
Ceraïn 97. 415.
Cerasin 569.
Ceratum saturni 28.
Cereoli simplices 28.
Cerin 413. 415.
Ceroxylin 557.
Cetrarin 276.
Cetrarinblau 278.
Cetyl 405.
Cetyloxyd 405.
Chärophyllin 805.
Chamillenöl 453.
Chaya-ver 354.
Chelerythrin 787.
Chelidonin 182. 207. 787.
Chelidonsäure 787.
Chelidoxanthin 787.
Chemic blue 382.
Chibou 537.
Chicaroth 351.
China blue 382.
Chinae albae cort. 797.
Chinagerbstoff 84.
Chinarindenproben 795.
Chinasäure 69.
Chinin 138.
Chininsalze 143.
Chinispräparate 144.
Chinovabitter 227.
Chinovin 207.
Chinoyl 71.
Chiococcin 207.
Chloracetyl 699.
Chloräther 690.
Chlorätheral 690.
Chlorätherid 699. 704.
Chlorätherin 690.
Chlorätheroid 699.
Chloräthyl 682.
Chloral 703.
Chloraldehyden 699.
Chloramilal 710.
Chlorbenzid 745.
Chlorbenzin 745.
Chlorbenzoyl 485.
Chlorbrenzschleims. 680.
Chlorcinnamyl 466.
Chlorcyanäther 680.
Chlorelayl 690.
Chlorformyl 704.
Chlorkohlenoxydäther 668.
Chlorkohlenoxydholzäther 757.
Chlorkohlenwasserstoff 690.
Chlormethyl 759.
Chlornaphthalin 736.
Chlornaphthalas 736.
Chlornaphthales 737.
Chlornaphthalis 737.
Chlornaphthalos 737.
Chlorocinnose 466.
Chlorönyl 762.
Chloroform 704.
Chlorophenis 745.
Chlorophenisinsäure 742.
Chlorophenyl 742.
Chlorophyll 384.
Chlorosamid 475. 637.
Chloroxalsäure 22.
Chloroxylinsäure 353.
Chlorpteleyl 763.
Chlorschwefelsäure 690.
Chlorspiroylsäure 474.
Chlorwasserstoffäther 682
Chromule 384.
Chrysen 733.
Chrysénase, nitrite de 733.
Chyrayitin 208.
Cicutin 788.
Cider 714.
Cinae semen 803.
Cinchonin 145.
Cinin 224.
Cinnamein 471. 513.
Cinnamyl 467.
Cinnamyläther 677.
Cinnamylwasserstoff 467.
Citren 438.
Citricicsäure 51.
Citronenäther 676.

Citronenöl, —kampher, —stearopten 437.
Citronensäure 47. 134.
Citronyl 436.
Citryl 438.
Clematiskampher 459.
Clovorubrin 462.
Coccogninsäure 118.
Coccolin 233.
Cocin 97. 107. 126.
Cocinsäure 107.
Cocosnussöl 412.
Codein 157.
Cörulin 378.
Cörulinschwefelsäure 377.
Colchicin 178.
Colettiin 287.
Colle végétale 631.
Colocynthin 260.
Colophanholz 538.
Colopholsäure 529. 530.
Colophonium 227.
Colophonium succini 523.
Coloquintenbitter 260.
Coloquintenschleim 570.
Colorimeter 397.
Columbin 282.
Columbo rad. 788.
Conicin 201.
Coniin 201.
Coniinsäure 118.
Convolvulin 789.
Copahusäure 535.
Copaivabalsam 533.
Copaivabalsamöl 443.
Copaivyl 444.
Copal 542.
— fossiler 722.
Coriander 805.
Corianderöl 449.
Coriin 208.
Corniin 235.
Corniinsäure 235.
Cort. adstringens brasil. 798.
Corticin 275.
Corydalin 189.
Coumarin 459.
Courbarilöl 444.
Cowdee-gum 545.
Cremor tartari 56.
Crotonin 288.
Crotonöl 409.
Crotonsäure 110.
Crystalli tartari 56.
Cubeben 811.
Cubebenöl und —stearopten 440.
Cubebin 258. 811.
Cudbear 359.
Culilabanöl 441.
Cuprum aceticum 27.
Curarin 182.
Curcumin 352.
Cusconin 148.
Cusparin 244.
Cyanäther 680.
Cyanäthyl 683.
Cyanbenzoyl 484. 486.
Cyanformyl 705.
Cyanmethyl 760.
Cyanoform 705.
Cyanwasserstoffäther 683.
Cyclamin 254.
Cynapin 208.
Cynodon 262.
Cytisin 260.

Dadyl 434.
Dahlin 591.
Dalleiochin 141.
Damaar 544.
Dammerde 721.
Daphnin 208.
Daphnit 288.
Datiscin 591.
Daturasäure 119.
Daturin 199.
Decocte 308.
Delphinin 176.
Delphinon 110.
Delphinsäure 110. 119.
Dekahexylbromür 736.
Dekahexylchlorür 737.
Dekahexyloxyd, salpetersaures 738.
Dekahexylsuperchlorid 737.
Dekapentylchlorür 737.
Dekatetrylsäure 736.
Deplacement 311.
Destillation, trockne 725.
Destructionsfarben 383.
Dextrin 586. 596. 615.
Dextrinsyrup 596. 610.
Diagrydion 779.
Diastase 633. 586.
Digitalin 208.
Dillöl 450.
Diosmin 287.
Distelsamenöl 411.
Ditetryl 733. 750.
Dostenöl 451.
Drachenblut 351. 545.
Draconin 351.
Drucken der Farben 396.
Drupacin 210. 494.
Dumasin 764.
Dyers-broom 355.

Eblanin 755.
Eichengerbstoff 71.
Eichenrindenblätter 797.
Eiweiss 625.
Elaen 105. 744.
Elaidin 98. 102. 126. 408.
Elaidinsäure 102. 105.
Elaidsäure 109.
Elaterin 255.
Elaterium 255. 810.
Elayl 687. 689.
— schwefelsaures 689.
Elaylchlorür 690.
Elaylplatin 700.
Elaylplatinchlorür 701.
Elaylplatinoxydul 701.
Elecampine 591.
Elemi 539.
Elemin 540.

Elemiöl 444.
Ellagsäure 73. 78.
Emetin 179.
Emplastra 421.
Emulsin der Mandeln 480. 627.
Emulsin der Senfsamen 501.
Enallochrom 230.
Englischblau 382.
Entfuseln des Weingeists 650.
Enzianbitter 325.
Epidermis 623.
Equisetsäure 44. 135.
Erdäpfel 793.
Erdmandeln 793.
Erdmandelöl 411.
Erdnüsse 793.
Erdnussöl 411.
Erdpech 723.
Ergotin 252.
Erucin 504.
Erythrin 363.
Erythrinbitter 363.
Erythrinroth 363.
Erythrodanum 339.
Erythrophyll 386.
Esenbeckin 210.
Esprit pyroligneux 752.
Essenzen 717.
Essig 719.
Essigäther 674. 718.
Essigalkohol 761.
Essiggährung 711.
Essiggeist 22. 761.
Essiggeistäther 762.
Essigmutter 711.
Essigsäure 20. 133. 699.
— — Salze, offic. 25.
Eugenin 464.
Eupatorin 211.
Euphorbium 777.
Eupion 730.
Evonymussäure 119.
Extractabsatz 77. 89. 305.
Extracte 303. 306. 313.
Extract. ferri cydoniat. 43.
— — *pomat.* 43.
— *saturni* 28.
Extractivstoff 216 ff.
— — bittrer 264.
— — kratzender 217. 220.
— — narkotischer 250.
— — scharfer 253.
— — schwach reagirender 280.
— — stark reagirender 244.
— — süsser 289. 298.

Färbeginster 355.
Färben 394.
Färberöthe 339.
Fäulniss 720.
Fagin 253.
Faradayin 749.
Farben 317.
— der Blätter 383.
— der Blüthen 387.
— Anwendung 393.
Farbstoffe 317.
Faser, stärkeartige 617. 621.
Fayenceblau 382.
Federharz 562.
Feigenzucker 608.
Fenchelöl 449.
Ferment 647.
Fermentöle 506. 707.
Fernambukholz 357. 794.
Fette 397.
Fettsäure 32.
Fichtenharz 527.
Firnisse 423. 546.
Fisetholz 347.
Flavinschwefelsäure 380.
Flechtenbitter 276.
Flechtenfarbstoffe 358.
Flechtensäure 46.
Flechtenstärkmehl 592.
Flohsamenschleim 569. 576.
Flüssigkeit, holländische 690.
Fluormethyl 759.
Formicarum oleum 17.
— — *spiritus* 17.
Formicon 17.
Formomethylal 760.
Formosal 760.
Formyl 16. 692. 702.
Formylchlorür 692.
Formyljodid 704.
Formylsäure 14.
Formylsulfid 705.
Formylsuperchlorid 704.
Formylsuperchlorür 692.
Formylsuperbromid 704.
Fraxinin 230. 275.
Fulvinschwefelsäure 380.
Fumarin 211.
Fumarsäure 46. 135.
Fungin 621.
Fuselkampher 708.
Fuselöle 506. 706.
Fustet 347.
Fustic 346.

Gährung 644.
— geistige 645.
— saure 711.
— schleimige 712.
Gagelöl 457.
Galactin 418.
Galambutter 412.
Galbanöl 444.
Galbanum 778.
Galgantöl 442.
Galipein 244.
Galipot 527.
Galiumroth 354.
Gallae 802.
Gallerte 567.
Gallertsäure 570.

Gallussäure 72. 75. 135.
Gamboge 778.
Garance 339.
Gase bei der trocknen Destill. 766.
Gaude 346.
Gelatina vegetabilis 567.
Gelbbeeren 355.
Gelbholz 346.
Genestrole 355.
Gentianin 325.
Gentisin 325.
Gentisinsäure 325.
Geraniumkampher 451.
Gerbsäure oder Gerbstoff 71. 81. 84. 85. 87. 135.
Getreidefuselöl 708.
Gewürznelkenöl 462.
Gingkosäure 119.
Glairin 634.
Gliadin 629.
Globuli martiales 59.
Glu 558.
Glutin 631.
Glutinunterschwefelsäure 740.
Glycerin 97. 403.
Glycerinschwefelsäure 405.
Glycerinstearinsäure u. s. w. 98. 126.
Glycium 298.
Glycyrrhizin 298.
Granatwurzelrinde 791.
Granadin 289.
Grossulin 567.
Grünsäure 116.
Guacin 287.
Guaco 801.
Guajakharz 547.
Guajacin 262. 550.
Guajaksäure 119.
Guaranin 211.
Guianaöl 443.
Gummi 593.
— arab. 593. 613.
Gummi javan. 593.
Gummi künstl. 595.
Gummi ammoniacum 776.
— *elasticum* 562.
Gummigutt 778.
Gummiguttgelb 352.
Gummisäure 49.
Gummoin 804.

Hämatin 356.
Hämatinsalpetersäure 132.
Hämatoxylin 356.
Halbharze 509.
Halbschwefelätherinschwefelsäure 693.
Hanfnesselöl 411.
Hanföl 407.
Harnbenzoësäure 39.
Harnzucker 608.
Hartharze 509.
Hartriegelöl 411.
Harze 506. Eintheil. 508.
Harz von Botanybei 520.
Harzfett 748.
Harzfirnisse 546.
Harznaphte 747.
Harzöl 748.
Harztheer 748.
Haselnussöl 411.
Haselwurzel 786.
Haselwurzelöl 457.
Hatchetin 723.
Hedwigiabalsam 537.
Hedwiginöl 444.
Hefe 647.
Helenin 458. 591.
Helonin 173.
Hexacarbure quadrihydrique 747.
Hesperidin 237.
Heveen 750.
Hexacarbure quadrihydrique 747.
Hexacarbure trihydrique 744
Hippursäure 39.
Hollunderblüthenöl 455.
Holzäther 757.
— Verbindg. mit Säuren *ibid.*
Holzalkohol 756.
Holzessig 23.
Holzfaser 614. 619. 623.
Holzgeist 752. 756.
— Liebigscher 754.
Holzgrün 353.
Holzmehlgummi 576.
Holzsäure 751.
Holzschwefelsäure 620.
Holzspiritus 751.
Holztheer 727. 728.
Honigsteinsäure 14.
Honigzucker 608.
Hopfenöl 457.
— spanisches 451.
Hordein 617.
Huille cuite 423.
Huile des chimistes hollandais 690.
Humin 77. 89.
Huminsäure 89. 722.
Humus 721.
Humuskohle 721.
Hurin 211.
Hydrarsin 765.
Hydrobenzamid 490.
Hydrocyanäther 683.
Hydromargarinsäure 103.
Hydromargaritinsäure 103.
Hydroleinsäure 103.
Hydrothionäther 689.
Hydroxalsäure 62.
Hyoscyamin 196.
Hypericonroth 391.
Hyssopin 212.

Jalapin 551.
Jalape 788.
Jalapenharz 550.
Jamaicin 212.
James' tea 802.
Japonsäure 83.

Jatrophasäure 110.
Idrialase, nitrite d' 733.
Idrialin 723.
Idrialit 723.
Jervin 176.
Igasursäure 119.
Ikodekatesserylopid 738.
Ilicin 257.
Illipeöl 412
Imperatorin 256.
Indian rubber 562.
Indig 365.
— grüner 368.
— oxydirter 371.
— reducirter 373.
Indigbitter 130.
— blau, lösliches 376.
— — reducirter 373.
— — unlösliches 371.
— — schwefelsäure 377.
— — unterschwefelsäure 379.
— braun 368.
— composition 382.
— gelb 380.
— grün 380.
— — harziges 368.
— Harz, rothes 370.
— karmin 378.
— Leim 368.
Indigo s. Indig.
Indigogene 373.
Indigo soluble 379.
Indigotine 373.
Indigpurpur 376.
— roth 370.
— säure 129.
— salpetersäure 127. 129.
— schwefelsäure 376.
Indigstoff 373.
Indigweiss 373.
Infusa 306.
Ingberöl 442.
Intermediate bodies 11.
Inulin 591.
Jodacetyl 700.
Jodäther 692
Jodätherid 700. 704.
Jodätherin 692.
Jodätheroid 700.
Jodäthyl 683.
Jodal 704.
Jodaldehyden 700.
Jodamilen 710.
Jodbenzoyl 486.
Jodelayl 692.
Jodformyl 704.
Jodkohlenwasserstoff 692.
Jodmethyl 759.
Jodönyl 762.
Jodoform 704.
Jodpteleyl 763.
Jodspiroyl 474.
Jodstärke 588.
Jodwasserstoffäther 683.
Jonquillenarom 455.
Ipecacuanha 787. 790. 791.
— falsche 792.
Iriskampher 459.
Isäthionsäure 693.
Isatinsäure 373.
Isolusin 217.
Isomerie, Definition 9.
Judenpech 723.
Jurema cortex 798.

Kaffee 806.
Kaffeefett 413.
— gerbstoff. 117.
— säure 117.
Kali aceticum 25.
— *citratum* 51.
— *tartaricum* 57.
Kampher 445.
— künstlicher 434.
Kampheröl 445.
— säure 33. 447.
— spiritus 446.
— weinsäure 670.
Kamphin 435.
Kamphoryl 447.
Kampharon 447.
Kapnomor 731.
Karbolsäure 734.
Kartoffeln 793.
Kartoffelfuselöl 709.
— stärke 579
Kastenblau 382.
Katalyse 643.
Katukambar 87.
Kauri resin. 545.
Kautschuk 362.
Kermesbeerenroth 354.
Kermesbeerensäure 119.
Kienöl 431. 528.
Kienruss 708.
Kies 87.
Kinogerbstoff 85.
Kirschgummi 569. 576. 595.
Kirschkernöl 411.
Kirschlorbeeröl 462.
Kleber 628. 629.
Kleeäther 673.
Kleesäure 12.
Kleister 584.
Kleistersäure 712.
Knoblauchöl 505.
Knollen 793.
Körbelöl 450.
Körnerlack 552.
Kohle 767.
Kohlenstickstoffsäure 130.
Kohlenwasserstoff s. Aetherin und Elayl.
Kohlrapsöl 410.
Kohlrübenöl 410.
Kohlsaatöl 410.
Kokkelskörner 810.
Kolzaöl 410.
Komensäure 67. 68.
Kork 622.
Korksäure 30. 105.
Kornöl 709.
Krameresäure 114.

Krapp 339.
Krappbraun 344.
— gelb 339 344.
— lack 346.
— orange 343.
— purpur 342.
— rosa 342.
— roth 339. 342.
Krausemünzöl 452.
Kreosot 728.
Kressensamenöl 406.
Krokonsäure 14.
Krümelzucker 608.
Krummholzöl 432.
Kümmelöl 449.
Kürbissamenöl 408.
Kuhbaumwachs 418.
Kurufrinde 796.
Kuteera gum 568. 576.
Kynol 734.

Laoca 552.
Lac-dye 553.
Lac-lac 553.
Lacke 393.
Lackfirnisse 646.
Lacksäure 121.
Lackstoff 556.
Lactucarium 789.
Lactucasäure 116.
Lactucin 252.
Ladanum 542.
Lakmus 359.
Lamasgift 784.
Lampenruss 768.
Lampensäure 698.
Lapathin 333.
Lapis divinus 27.
Laque 552.
Lauria 441.
Lavendelöl 450.
Legumin 633.
Leindotteröl 406.
Leinöl 406.
Leinsaamschleim 569.576.
Leiocome 595.
Lepidin. 287.
Lerchenschwammharz 552.
Leukol 734.
Lichenin 592.
Lichenino amarissimo 276.
Lichensäure 46.
Lignon 754.
Lignum colubrinum 794.
Ligustrin 274.
Lilacbitter 288.
Limettenöl 438.
Limonadenpulver 50.
Lindenblüthenöl 455.
Linimente 400.
Lipinsäure 107.
Liquidambar 514.
Liquiritiae succus 300.
Liquor ammonii succinatus 20.
— *c. c. succ.* 20.
— *Mindereri* 26.
— *pyrotartaricus* 62.
— *tart. empyreum* 62.
— *terr. fol. tart.* 25.
Liquorice sugar 298.
Liqueure 717.
Liriodendrin 272.
Litmus 359.
Löffelkrautöl 505.
Logwood 356.
Loliin 252.
Lorbeeröl 413. 441.
Lupinin 287.
Lupulin od. Lupulit 284.
Luteolin 346.
Lutter 717.
Lycopin 287.
Lycopodium 804.

Madder 338.
Majoranöl 451.
Maleelsäure 44.
Maleinsäure 44.
Mandeln 804.
Mandelöl 409.
Mandelsäure 488.
Manihotsäure 117.
Manioksäure 117.
Maniokwurzel 789.
Manna, Sorten 294.
Mannazucker 289.
Mannit 289.
Margarin 97. 100. 126. 402.
Margarinsäure 100.
Margarinschwefelsäure 103.
Margaritinsäure 108.
Margaron 100.
Martinsholz 558.
Massoy cort. 798.
Massoyöl 469.
Mastichin 541.
Mastix 541.
Maulbeersäure 120.
Mecoabalsam 536.
Mecoabalsamöl 444.
Mechlorige Säure 115. 244.
Medullin 621.
Meerrettigöl 505.
Mekonin 240.
Mekoniasalpetersäure 132. 244.
Mekonsäure 66. 135.
Melampyrin 263.
Melangallussäure 73. 77.
Melanochin 141.
Melansäure 638.
Melasse 599.
Melissenöl 452.
Melon 393.
Menispermin. 183.
Menispermsäure 120.
Menthen 452.
Menyanthin 287. 591.
Mercaptan 684.
Mercurialin 261.
Mesit 753. 758.
Mesitic alcohol 761.

Mesityl u. Verbindg. s. Oenyl. 762.
Mesitylaldehyd 763.
Mesitylchloral 764.
Mesitylen s. Oenol. 762.
Mesitylenhydrat s. Oenyloxyd 762.
Mesitylenschwefelsäure 762.
Metaceton 584. 764.
Meta-Ellagsäure 78.
Metagallussäure 80.
Metamargarinsäure 103.
Metamekonsäure 68.
Metanaphthalin 748.
Metaoleinsäure 103.
Metaweinsäure 53.
Methionsäure Liebig's 694. Anm.
Methol 755.
Methyl 756.
— Verbindg. 759.
Methylen 756.
Methylenhydrat s. Holzalkohol 756.
Methylenhydrat u. Verbindg. s. Holzäther 787.
Methylenmerkaptan 760.
Methyloxyd s. Holzäther 757.
Methyloxydhydrat s. Holzgeist 756.
Milchsäfte 781.
Milchsäure 24. 30. 134. 712.
Milchzuckersäure 65.
Moder 89.
Möhrenöl 450.
Möstrich 502.
Mohnöl 407.
Mohnsäure 60.
Momordicin 255.
Montanin 212.
Moosbitter 276.
Moosstärke 592.
Mordans 394.
Morin 346.
Morphin 149.
— präparate 156.
Moschus artificialis 748.
Mucilago 567.
— *g. arab.* 614.
Mucin 632.
Mudarin 262.
Munjeet 354.
Mushroom sugar 289.
Muskatbutter 412.
Muskatnuss 810.
Muskatöl 441.
Mutterkorn 815.
Mutterkornzucker 293.
Myricin 415.
Myriospermin 470.
— säure 513.
Myrioxylin 470.
— säure 513.
Myristicin 442.
Myroxoin 513.
Myrrhe 778.
Myrrhenöl 444.
Myrthenöl 442.
Myrthenwachs 417.

Nancysäure 24.
Naphta 723.
Naphta aceti 718.
Naphthalidchlorid 737. 738.
Naphthalidchlorür 736. 737.
Naphthalidhyperchlorid 737.
Naphthalimid 32. 637.
Naphtalin 735.
— chlorür 736.
— chlorid 736.
— säure 32. 736.
— unterschwefelsäure 739.
Naphthein 723.
Naphthinunterschwefelsäure 740.
Narcein 236.
Narcissenarom 459.
Narkotin 160.
Natronweinstein 58.
Naturblau 383.
Nelkenöl 462.
Nelkensäure 463.
Nelkenwurzelöl 457.
Neutral principles 11.
Nicaraguaholz 358.
Nikotianin 460.
Nicotin 197.
Nitrobenzid 745.
Nitronaphthalas 738.
Nitronaphthales 738.
Nitronaphthalid 738.
Nitrospiroylsäure 474.
Nona 354.

Oestearbure quadrihydrique 747.
Oel des Oel bildenden Gases 690.
Oele, ätherische 425.
— blausäurehaltige 476.
— fette 397.
— flüchtige 425.
— trocknende 398 405
— nicht trocknende 398.
— wesentliche 425.
— der Aurantiaceen 437.
— — Compositen 453.
— — Coniferen 431.
— — Labiaten 450.
— — Umbelliferen 448.
Oelbaumgummi 576. 297.
Oelfirniss 423.
Oelrettigöl 411.
Oelsäure 100.
Oelsüss 404.
Oelzucker 404.

Oelwaagen 419.
Oenanthäther 678. 708.
Oenanthsäure 105. 112.
Oenol 762.
Oenyl 762.
Oenylchlorid u. s. w. 762.
— oxyd 762.
— — phosphorsäure 763.
— — schwefelsäure 762.
— — unterphosphorige Säure 763.
Olea cocta 421.
— *officinalia* 420.
Oleen 205. 744.
Olein 97. 100. 126. 403.
Oleinsäure 100.
Oleinschwefelsäure 103.
Oleon 101.
Oleum Anthos 451.
— *cerae* 742.
— *de cedro* 437.
— *lateritium* 742.
— *neroli* 454.
— *palmae christi* 409.
— *pini* 431.
— *sitticum* 709.
— *succini* 748.
— *templinum* 432.
Olibanum 779.
Olivenöl 410.
Olivengummi 297. 576.
Olivil 297.
Olivit 274.
Opian 160.
Opiumfett 558.
— harz 558.
— proben 783.
— säure 66.
— — ölige 120.
— sorten 781.
Opobalsamum 536.
— *siccum* 512. 514.
Opodeldoc 421.
Opoponax 779.
Orcein 361.
Orcin 361.
Orcinzucker 361.
Orellin 348.
Orleans 348.
Orseille 359.
Oxaläther 673.
Oxalium 14.
Oxalsäure 12. 134.
Oxamid 14. 635.
Oxyacanthin 212.
Oxychlorcarbonäther 668
Oxymel 24.
Ozokerit 723.

Palmin 98. 109. 126. 409.
Palminsäure 109.
Palmöl 412.
Palmwachs 417.
Palmwachsharz 566.
Pappelknospenöl 445.
Parachlornaphthales 737.
Paradieskörner 803.
Para-Elaïdsäure 78.
Paraffin 728.
Paramaleinsäure 46.
Paramekonsäure 68.
Parameniospermin 188.
Paramorphin 162.
Paranaphthalin 741.
Paraschleimsäure 65.
Paraweinsäure 56.
Pareirae bravae rad. 788.
Parillin 227.
Parillinsäure 227.
Parmelgelb 353.
Pastel 367.
Pastoharz 546.
Pech 727.
Pechöl 528. 727.
Pectin 567. 570.
Pectinsäure 570.
Peganumroth 354.
Penail blue 382.
Pentacarbure quadrihydrique 747.
Persische Beeren 355.
Persio 359.
Perubalsam 511.
— aromin 513.
— öl 470.
Peruvin 471.
Petersilienöl 448.
Petroline 723.
Petroleum 723.
Peucedanin 236.
Peucyl 434.
Pfeffermünzöl 451.
Pfefferöl 440.
Pfeilgift 784.
— alkaloid 213.
Pferdeharnsäure 39.
Pflanzenalkaloide 135.
— eiweiss 625.
— gallert 567. 570.
— leim 631.
— schleim 567.
— säure 11.
— skelett 614.
— wachs 384.
Pflaster 400. 421.
Pflaumenkernöl 411.
Phen 742.
Phillyrin 272.
Phloretin 792.
Phloretinsäure 792.
Phloridzein 792.
Phloridzin 270. 792.
Phlorrhizin 270.
Phocensäure 110.
Phönicin 377.
— schwefelsäure 376.
Phytochloraïnen 384.
Picamar 731.
Pichurimbohnen 809.
Pichurimöl 441.
Picroballeta 285.
Picroglycion 302.
Pikrin 223.

Pikrinsalpetersäure 130.
Pikrolichenin 279.
Pikrotoxin 233.
Pikrotoxinsäure 233.
Pilzsäure 115.
Pimelinsäure 106.
Piment 810.
Pimentöl 442. 464.
Pimpinellöl 450.
Pineytalg 413.
Pininsäure 529.
Piperin 256.
Pitayin 213.
Pittakall 732.
Pix burgundica 527.
— *communis* 528.
— *flava* 527.
— *liquida* 528.
Platinsalze, entzündliche 701.
Plumbagin 337.
Plumbagofett 414.
Plumbum aceticum 27.
Poix blanche 527.
Poix-résine 527.
Poleyöl 452.
Pollen 621. 803.
Pollenin 621.
Polychroit 337.
Polychrom 230.
Polygalasäure 217.
Polygalin 217.
Polypodit 301.
Poma acidula 43.
Pomeranzenblüthenöl 454
Pomeranzenschalenöl 439
Populin 269.
Porphyroxin 243.
Porschöl 457.
Potasche 769.
Potascheküpe 382.
Primelkampher 459.
Primelkratzstoff 223.
Primulin 263.
Printers varnish 423.
Propolis 557.
Protein 625.
— schwefelsäure 627.
Pseudalkannin 348.
Pseuderythrin 363.
Pseudemorphin 242.
Pseudotoxin 263.
Pseudowachs 414.
Pteleyl und Verbind. 763.
Pteleylsäure 764.
Pulpa cassiae 805.
— *colocynthidis* 807.
— *tamarindorum* 813.
Pulsatillenkampher 460.
Purpurin 339. 340.
— schwefelsäure 380.
Pyracid's 11.
Pyren 733.
Pyrénase, nitrite de 733.
Pyrethrin 263.
Pyrogensäure 14.
Pyrothonide 769.
Pyroxanthin 755.
Pyroxilic spirit 752.
Pyrrhopin 243.
Pyrrol 734.

Quassiabitter 280.
— holz 790.
Quassiin 214. 280.
Quassit 280.
Queckenzucker 291.
Quellsäure 91. 722.
Quellsatzsäure 92. 722.
Quercin 275.
Quercitrin 347.
Quercitron 347.
Quinine 138.
Quittenschleim 569. 576.

Radicale, organische 7.
Rapsöl 408.
Ratanhiae rad. 789.
Ratanhiasäure 114.
Rauch 767.
Rautenöl 456.
Resedenarom 456.
Reservagen 396.
Resina elastica 562.
— *pini* 527.
Résine jaune 527.
Resinein 746.
Resineon 746.
Resinon 746.
Rétinaphte 747.
Retinasphalt 722.
Retinit 722.
Rétinole 748.
Rétinyle 748.
Rétisterène 748.
Rhabarberin 327.
Rhabarberbitter 327.
Rhabarbergelb 327.
Rhabarbersäure 327. 330.
Rhabarberstoff 327.
Rhanin 287.
Rhaponticin 333.
Rhein 327. 332.
Rheinfarrnöl 453.
Rheumin 327.
Rhodizonsäure 14.
Ricinusöl 409.
Ricinusölsäure 108.
Ricinussäure 108.
Ricinustalgsäure 108.
Rindensubstanz 622.
Ringelblumenschein 573.
Roccellsäure 111.
Rocou 348.
Röstung 725.
Rohrzucker 598.
Rohzucker 600.
Rongeants 396.
Rosenholzöl 457.
Rosenöl 454.
Rosmarinöl 451.
Rosskastanienöl 411.
Rothholz 357.

Rothtannenöl 408.
Rubinsäure 84.
Rübenzucker 604.
Rüböl 410.
Rufinschwefelsäure 380.
Rusiochin 141.
Russ 768.
Rutilin 268.

Sabadillin 175.
Sabadillinharz 176.
Sabadilline, monohydrate de 176.
Sabadillsäure 111.
Sabadillsamen 813.
Saccharum saturni 27.
Sadebaumöl 436.
Sächsisch blau 382.
Säfte, abgezapfte 775.
— ausgeflossne 776.
— ausgekochte 784.
— ausgepresste 784.
Säure, kohlige 13.
Säuren, fette 97. 135.
— flüchtige 12.
— fixe 41.
— organische, Theorie 8.
— zusammengesetzte 123.
Saflor 813.
— gelb 355.
— öl 411.
— roth 360.
Safran 803.
Safran des Indes 352.
Safrangelb 337.
— öl 457.
Saftgrün 339.
Sagapenöl 444.
Sagapenum 779.
Sago 579. 613.
Sal acetosellae 14.
— *essent. tartari* 56.
— *succini* 18.
Salbeiöl 452.
Salepschleim 570. 576.
Salicin 264. 793.
Salicyl = Spiroyl 475. 638.
Salicylige Säure 638.
Salicylimid 637.
Salicylsäure 638.
Salicylwasserstoff 268.
Salino antifebrile 276.
Saliretin 638.
Salpeteräther 672.
— weingeist 718
Salsaparine 227.
Salzäther 702.
— weingeist 718.
Sandaracin 541.
Sandarak 541.
Sandelholz 351.
Sanguinarin 214.
Santalin 351.
Santonin 224.
Sapanholz 357.
Sapo starkeyanus 433.
Sapones medicati 421.
Saponarin 288.
Saponin 220.
Saponinsäure 222.
Sarcocolla 296.
Sarcocollin 296.
Sorrette 355.
Sarsaparillae rad. 791.
Sassaffrasöl 441.
Sassagummi 568. 575.
Sassarubrin 441.
Satzmehl 579.
Sauerstoffäther 696. 697.
Saw-wort 355.
Scammonium 779.
Schärfe 459. 505.
Schafgarbenöl 453.
Scharte 355.
Schererit 723.
Schellak 552.
Schiffspech 528.
Schilderblau 382.
Schillerstoff 230.
Schlamm 722.
Schlangenwurzelöl 457.
Schleim 567.
Schleimsäure 65.
Schleimzucker 604.
Schwammsäure 115.
Schwammzucker 289.
Schwarzpeppelharz 524.
Schwefeläther 718.
Schwefelätherin 692.
Schwefeläthyl 683. 693.
Schwefelbenzoyl 486.
Schwefelayl 692.
Schwefelformyl 705.
Schwefelmethyl 760.
Schwefelönyl 762.
Schwefelsenfsäure 466. 504.
Schwefelwasserstoffäther 686.
Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl 684.
Scillitin 258.
Scleroglene 618.
Scordiin 288.
Scutellarin 288.
Secale cornutum 815.
Seed-lac 552.
Seifen 97. 400. 421. 423.
Seifenstoff 220.
Selenäthyl 687.
Senegae rad. 790.
Senegin 217.
Senf 502, weisser 503.
Senföl, fettes 410.
— ätherisches 409.
Senfsäure 120.
Sennae folia 801.
— *folliculo* 805.
Serpentariae rad. 785.
Serpentarin 261.
Sesamöl 411.

Simarubae cort. 793.
Simarubin 268.
Sinapin 498.
Sinapisin 501.
Skaptin 223.
Smilacin 227.
Smilaxsäure 120.
Soda 769.
Solanin 184.
Solansäure 120.
Sommerrübsenöl 410.
Sonnenblumenöl 408.
Souchet 352.
Sous-résines 509.
Spargelsäure 94.
Spigelin 261.
Spiköl 450.
Spindelbaumöl 411.
Spiräaöl 471.
Spiräasäure 472.
Spiritus muriatico-aethereus 702. 718.
— *nitrico-aethereus* 718.
— *nitri dulcis* 718.
— *pyroaceticus* 761.
— *pyrolignosus* 752.
— *salis dulcis* 718.
— *tartari foetidus* 62.
— *vini rectif.* 717.
Spiroyl 473.
— metalle 474.
— säure 120. 133. 474.
— wasserstoff 473.
Stärkmehl 575. 579. 613. 615.
Stärkzucker 608.
Stahlkugeln 59.
Staphisagrin 177.
Staphisagne 177.
Stearin 97. 98. 402.
Stearinsäure 98.
Stearon 99.
Steinkohlentheer 727. 734.
Steinkohlentheeröl 727. 734.
Steinöl 723.
Stephanskörner 807.
Sternanis 809.
— öl 449.
Stieklac 552.
Stictin 280.
Stickstoffbenzid 745.
Stinkasantöl 444.
Stocklack 552.
Stocklacksäure 121.
Stopfwachs 557.
Storax 519.
— flüssiger 514.
— öl 471.
Stramonin 807.
Struthiin 220.
Strychnerythrin 338.
Strychnin 162.
Strychninpräparate 169.
Strychnochromin 338.
Strychnossäure 119.
Styracin 515.
Styrax liquida 514.
Suberin 622.
Suberon 31.
Suberyl 31.
Suberylharz 413.
Substitutionstheorie 6.
Succi inspissati 314.
— *recens expressi* 775.
Succid 19.
Succinamid 19. 637.
Succinon 19.
Succinum 522.
Succus citri 51.
— *liquiritiae* 300.
Sucre de champignons 289.
— — *reglisse* 298.
Süssholzpulver 298.
Sulfamid 691.
Sulfobenzid 746.
Sulfoform 705.
Sulfomethylen 757.
Sulphonaphthalid 741.
Sulphonaphthalin 740.
Sulphosinapisin 498. 503.
Sumachgelb 347.
Sumachsäure 121.
Surinamin 214.
Sylvinsäure 531.
Syringabitter 288.
Syrup. 599.
Syrupus acetositat. citri 51.
Syrupi medicati 614.
Tabackskampher 460.
Tabackssamenöl 408.
Tafelfarben 396.
Takamahak 540.
Talgsäure 98.
Tanacetsäure 121.
Tanghinin 251.
Tannin 71.
Tanningensäure 81. 82.
Tapioka 579.
Tartarus 56.
— *ammoniatus* 58.
— *boraxatus* 58.
— *chalybeatus* 58.
— *crudus* 56.
— *crystallisatus* 56.
— *depuratus* 57.
— *emeticus* 59.
— *ferratus* 58.
— *martiatus* 58.
— *natronatus* 58.
— *solubilis ammoniacalis* 58.
— *stibiatus* 59.
— *tartarisatus* 57.
Tartralsäure 54.
Tartrellsäure 54.
Terebinthina 527.
Terpentin 527.
— amerikanischer 532
— v. Boston 532.
— v. Chio 532.
— cyprischer 532.
— französischer 531.

Terpentin, gemeiner 528.
— strassburger 531.
— ungarischer 532.
— venetianischer 531.
Terpentinkampher 433.
Terpentinöl 431.
Terpentinölhydrat 433.
Terpentinölstearopten 433.
Terra foliata tartari 25.
Terra merita 352.
Tetrasarbure quadrihydrique 747.
Thebain 162.
Theeöl 411.
Theer 528. 727.
Theiothermin 634.
Thein 245.
Thialöl 684. 693.
Thränenwasser 775.
Thridacium 780.
Thus 779.
Thymianöl 452.
Tincturen 308. 717.
Tollkirschenöl 408.
Tolubalsam 514.
Tolubalsamöl 471.
Tonkabohnen 459.
Torf 722.
Tournesol 359.
Traganthin 568.
Traganthgummi 568. 575.
Traubenkernöl 408.
Traubensäure 56. 134.
Traubenpulver 608.
Tremellin 262.
Triyl 743.
Tulpenbaumbitter 272.
Turmeric 352.
Turpentine 527.

Uebertalgsäure 103.
Ulmenrindenschleim 574.
Ulmin 77. 89. 574.
Ulminsäure 89.
Unguent. plumbi 28.
Unteracetylige Säure 696.
Untercoccolinsäure 235.
Unterharze 509.
Unterkohlensäure 13.
Unterpikrotoxinsäure 235
Upas tieuté 784.
Uranelainsäure 112.
Urari 784.
Urethan 669.
Urinküpe 382.
Urinsäure 39.

Valerianasäure 34.
Valeron 36.
Vanille 807.
Vanillenkampher 459.
Variolarin 413.
Veilchensäure 121.
Veratrin 172.
Veratrinharz 173.
Veratrumsäure 813.
Verbrennung 725. 768.
Verdrängungsmethode 311.
Vernis de pastò 546.
— *gras* 423.
Vernix chinensis 521.
Vinic acid 56.
Violin 215.
Virginische Säure 121.
Viride aeris 27.
Viridinschwefelsäure 380
Viscin 558.
Vogelbeersäure 41.
Vogelleim 558.
Vogesensäure 56.
Vouëde 367.
Vulpinic acid 353.
Vulpulin 353.

Wachholderöl 435.
Wachs 397. 414. 417.
Wachsöl 742.
Waid 367.
Waidküpe 382.
Wallnussöl 407.
Wallrath 405.
Wandflechtengelb 353.
Wasserfenchelöl 450.
Wasserrübenöl 410.
Wau 346.
Wausamenöl 408.
Weichharze 509. 557.
Weihrauch 779.
Wein 713.
Weinessig 25. 719.
Weinfuselöl 707.
Weingährung 645.
Weingeist 649. 717.
Weinhefe 713.
Weinöl 687. 688.
Weinoxalsäure 668.
Weinphosphorsäure 667.
Weinrebensaft 775.
Weinsäure 53.
Weinschwefelsäure 665.
Weinstein 56. 713.
Weinsteinsäure 53.
Weinsteinweinsäure 669.
Weisstannenöl 408.
Weizenstärke 579.
Weld 346.
Wermuthbitter 283.
Wermuthöl 453.
Wermuthsäure 121.
Winteranisbitter 289.
Wood 367.
Woorara 784.

Xanthin 339.
Xanthogenöl 671.
Xanthogensäure 670.
Xanthophyll 385.
Xanthopikrin 273.
Xanthoproteinsäure 627.
Xylit 754.
Xyloidin 587.

Zanthopikrin 273.
Zaunrübe 786.
Zedoarin 261.
Zein 633.
Ziegelsteinöl 742.
Zimmt 795.
— weisser 798.
Zimmtäther 677.
Zimmtblüthenöl 469.
Zimmtcassienöl 469.
Zimmtöl 465.
Zimmtsäure 40. 465.
Zittwerwurzelöl 442.
Zoogen 634.
Zucker 598. 614.
Zuckersäure 62. 135.
Zuckerschwefelsäure 611
Zwiebeln 794.
Zwiebelöl 505.
Zymom 628.

Berichtigungen,

welche man vor dem Gebrauche zu machen bittet.

Seite	6	Zeile	2	von	oben	lies: mit, statt aus.
»	8	»	23	»	»	Für » Ein.
»	90	»	13	»	unten	» Malaguti statt Malagati.
»	93	»	8	»	oben	» Formobenzoylsäure statt Fromobenzoylsäure.
»	98	»	6	»	»	schalte ein vor „Salpetersäure“ „rauchende.“
»	127	»	13	»	»	lies *vegetosulfurique* statt *vegetosnlforique*.
»	162	»	2	»	unten	» Porphyroxin statt Prophyroxin.
»	170	»	1	»	oben	» Caniramin statt Carinamin.
»	418	»	11	»	»	» Galactin statt Gelactin.
»	449	»	11	»	unten	» *fenouil* statt *fenonil*.
»	456	»	4	»	»	» 10) statt 11).
»	458	»	6	»	»	» 11) statt 12).
»	474	»	18	»	»	» Bromspiroyl statt Bromspiryl.
»	579	»	1	»	oben	» Satzmehl statt Salzmehl.
»	645	»	17	»	»	» Namen statt Naman.
»	»	in der Capitelüberschrift heisse es „Von der geistigen Gährung,“				
»	652	Zeile	23	von	unten	liess Alkohol statt Alhohol
»	690	»	20	»	oben	» Chloratheral statt Chloräthero
»	693	»	8	»	»	» Lauchöl statt Lauhöl.
»	704	»	2	»	unten	» Oxalyl statt Oxatyl.
»	765	»	15	»	oben	» Alkargen statt Akargen.
»	784	»	5	»	unten	» Capitel II statt 2).